

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Направление подготовки: 04.04.01 «Химия»**

**Образовательная программа: «Химия»**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

Влияние водородной связи и перехода протона в комплексах  
фосфорноватистых кислот на химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$

Студент 2 курса

*Гиба Ивана Сергеевича*

Уровень/ступень образования:

*Магистратура*

Научный руководитель:

*к.ф.-м.н., доцент Толстой Пётр Михайлович*

Санкт-Петербург

2017

## Содержание:

Обозначения и сокращения.....	3
Введение.....	4
Глава 1. Материалы и методы.....	6
Глава 2. Димеризация и тримеризация фосфиновых кислот .....	14
Введение.....	14
Постановка задачи.....	15
Результаты и обсуждения.....	16
Выводы.....	26
Глава 3. Водородная связь и переход протона в комплексах фосфиновых кислот с азотистыми основаниями.....	27
Введение.....	27
Постановка задачи.....	28
Результаты и обсуждения.....	29
Выводы.....	38
Глава 4. Квантово-химический расчет комплексов фосфиновых кислот с азотистыми основаниями.....	39
Введение.....	39
Постановка задачи.....	40
Результаты и обсуждения.....	41
Выводы.....	56
Основные результаты и выводы работы.....	57
Благодарности.....	58
Список литературы.....	59

## Обозначения и сокращения

ФК – фосфиновые кислоты;

ВС – водородная связь;

ХС – химический сдвиг;

CSA (Chemical Shift Anisotropy) – анизотропия химического сдвига;

$\delta_{\text{iso}}$  – изотропное значение химического сдвига;

м.д. (ppm) – миллионная доля;

ТМС – тетраметилсилан;

DFT (Density Functional Theory) – теория функционала плотности;

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

Спектроскопия ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

## Введение

Среди межмолекулярных взаимодействий особенно яркой спецификой обладают водородные связи [1]. Водородные связи встречаются повсюду: являются одним из ключевых факторов в формировании третичной структуры белков, определяют строение двойной спирали ДНК и самосборку супрамолекулярных структур, не говоря уже о водородных связях в водных растворах [2], [3].

Зачастую для исследования геометрии и энергетики межмолекулярных комплексов с водородной связью применяют спектральные корреляционные методы основанные на том, что многие спектральные параметры – колебательные частоты и частоты электронных переходов, химические сдвиги и интенсивности линий – могут использоваться в качестве маркеров, для описания межмолекулярных взаимодействий. Например, для кислотно-основных комплексов с водородной связью часто используются ИК спектроскопия [4] или спектроскопия ЯМР [5]. В спектроскопии ЯМР наиболее известным маркером свойств водородной связи является протонный химический сдвиг. Но изучать свойства водородной связи можно и по спектральным ЯМР характеристикам других атомов.

Фосфор является ядром, которое может участвовать как в непосредственном образовании водородного мостика (фосфины), так и быть соседним к нему (фосфиновые кислоты, фосфиноксиды) [6]. Фосфор – прекрасное ядро для исследования с помощью спектроскопии ЯМР: 100% содержание изотопа  $^{31}\text{P}$ , высокое гироманнитное отношение ( $17.235 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$ ), спин  $\frac{1}{2}$  [7], [8]. Диапазон химических сдвигов  $\delta^{31}\text{P}$  широкий, порядка 400 м.д., и зависит от химического строения фосфорсодержащих соединений. Несмотря на все эти факты, комплексообразование фосфиновых кислот в растворах остаётся малоизученным. В частности, отсутствует информация о расшифровке нековалентных взаимодействий по спектрам  $^{31}\text{P}$ .

Данная работа посвящена изучению межмолекулярных комплексов с водородной связью, образованных с участием фосфиновых кислот.

Исследовались комплексы двух типов:

- самоассоциаты фосфиновых кислот в растворе в апротонных полярных растворителях;
- межмолекулярные комплексы, образованные фосфиновыми кислотами с различными акцепторами протона (в качестве акцепторов выбраны азотистые основания) в растворе в апротонных полярных растворителях.

Комплексы изучались при помощи низкотемпературной ЯМР спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , в растворе в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и в смеси дейтерированных газов-фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , а также моделировались с использованием квантово-химических расчетов по методу DFT.

Основные задачи работы:

- установить строение самоассоциатов и межмолекулярных комплексов ФК;
- изучить влияние изменения геометрии водородного мостика на спектральные параметры  $\delta^{31}\text{P}$ ;
- изучить вклад конформационной мобильности, химического строения заместителей, а также вклад дополнительных нековалентных взаимодействий водородных связей с группой  $\text{P}=\text{O}$  в химический сдвиг  $\delta^{31}\text{P}$ .

В таблице 1.1 ниже представлены ФК и их комплексы с азотистыми основаниями, речь о которых пойдет в последующих главах.

*Таблица. 1.1. Комплексы фосфиновых кислот, изученные в данной работе.*

Донор протона	Акцептор протона	№
фосфорноватистая кислота ( $\text{H}_2\text{POOH}$ )	– (самоассоциат)	<b>1</b>
	пиридин	<b>2</b>
моноэтилфосфиновая кислота ( $\text{EtHPOOH}$ )	– (самоассоциат)	<b>3</b>

	пиридин	<b>4</b>
диметилфосфиновая кислота ( $\text{Me}_2\text{POOH}$ )	– (самоассоциат)	<b>5</b>
монофенилфосфиновая кислота ( $\text{PhHPOOH}$ )	– (самоассоциат)	<b>6</b>
	3–цианопиридин	<b>7</b>
	4–цианопиридин	<b>8</b>
	3–хлорпиридин	<b>9</b>
	3–метоксипиридин	<b>10</b>
	пиридин	<b>11</b>
	2–метилпиридин	<b>12</b>
	4–метилпиридин	<b>13</b>
	2,4–диметилпиридин	<b>14</b>
	2,6–диметилпиридин	<b>15</b>
	2,4,6–коллиндин	<b>16</b>
	4–диметиламинопиридин	<b>17</b>
	диэтиламин	<b>18</b>
	триэтиламин	<b>19</b>

## Глава 1. Материалы и методы

**Реактивы:** все реактивы были куплены в компании Sigma Aldrich (USA) и использовались без дополнительной очистки.

Растворители: дихлорметан–D (99.5% D).

Реактивы для синтеза фреонов: хлороформ–D (99.8% D), хлорид сурьмы (V), фторид сурьмы (III).

Реактивы для дейтерирования: метанол–D (CH<sub>3</sub>OD, 99.5% D).

### Синтез смеси фреонов CDF<sub>3</sub>/CDF<sub>2</sub>Cl

Смесь фреонов синтезировалась согласно реакции.



Мы использовали следующую методику: 30 г SbF<sub>3</sub> и 20 г (13.4 мл) CDCl<sub>3</sub> помещались в тefлоновый стакан, вставленный в стальной автоклав (изготовитель – фирма Berghof–Maasen, модель HR100, внутренний объем 500 мл, рабочее давление до 150 атм, рабочая температура до 500 K). Затем добавлялись 1–2 мл SbCl<sub>5</sub> в качестве катализатора [9]. Химическая реакция начиналась практически сразу после добавления катализатора, поэтому автоклав немедленно герметично закрывался и помещался в водяную баню, с температурой 100 °C, где находился в течение около 4–х часов. За это время давление в автоклаве поднималось до 20–30 атм. Увеличение времени реакции или добавление большего объема катализатора приводило к росту доли CDF<sub>3</sub> среди продуктов реакции.

Для последующей очистки смеси фреонов автоклав присоединялся к вакуумной линии (рис. 1.1 и 1.2).

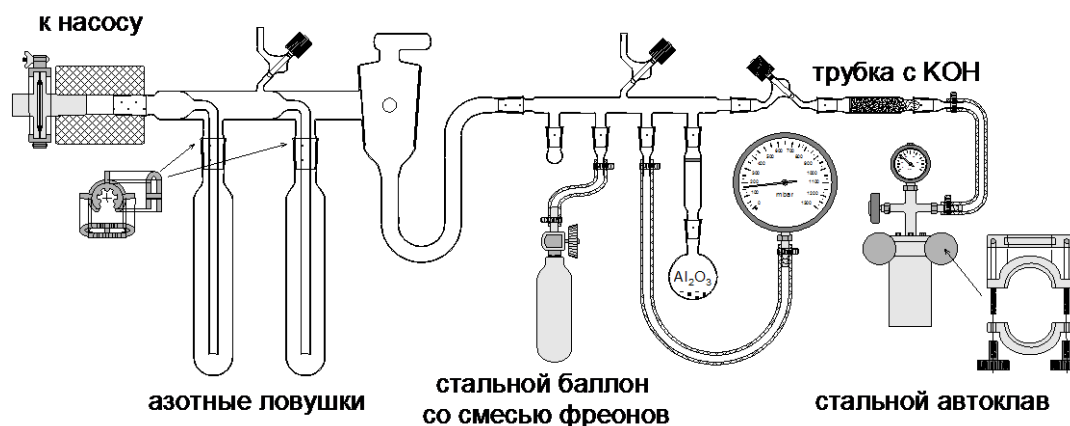


Рис. 1.1. Схема вакуумной линии для очистки смеси фреонов.



*Рис. 1.2. Фотография вакуумной линии для очистки смеси фреонов.*

Для откачки объема вакуумной линии использовался турбомолекулярный насос TRN060 Adixen (D1025 AMH020 MD1N STD HT FR), при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  мбар.

Содержимое автоклава сначала пропускалось через трубку с КОН, который абсорбировал часть из побочных продуктов реакции. Более тщательная очистка выполнялась при конденсировании смеси на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 77 К с последующим поддержанием температуры около 140 К (холодная баня из этанола). При этой температуре смесь фреонов находится в жидком состоянии и содержащиеся в ней следы воды адсорбируются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

После очистки смесь фреонов конденсировалась из колбы с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в металлический пробоотборный цилиндр Ноке (HDY75).

### **Физико-химические характеристики фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$**

Выбор растворителя для исследования самоассоциатов ФК и их комплексов с основаниями ряда пиридина был обусловлен следующими факторами:

1. низкая температура замерзания (порядка 90–100 К);



2. хорошая растворимость в них выбранных органических кислот и оснований;
3. химическая и спектральная чистота (прозрачность в области измеряемых сигналов);
4. отлаженная методика получения, позволяющая получать дейтерированный растворитель в необходимом количестве.

В этом смысле смесь дейтерированных фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  оказывается весьма удачным растворителем, включающим все перечисленные характеристики.

Фреонами называются насыщенные алифатические фторсодержащие углеводороды. В данной работе под этим термином мы подразумеваем именно смесь  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}/\text{CDFCl}_2$ . Температуры кипения и замерзания компонент смеси приведены в таблице 1.2.

*Таблица 1.2. Температуры замерзания и кипения фреонов.*

Название вещества	Температура замерзания, К	Температура кипения, К
Дихлорфторметан, $\text{CHCl}_2\text{F}$	138	282
Хлордифторметан, $\text{CHClF}_2$	127	232
Трифторметан, $\text{CHF}_3$	113	189

Смесь фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  замерзает при более низкой температуре, чем каждый фреон в отдельности (таб. 1.2). Точное значение температуры замерзания меняется в зависимости от концентрации отдельных фреонов в смеси, но лежит не ниже точки кипения азота 77 К. Практически, точка замерзания смеси фреонов находится около 90 К. При комнатной температуре фреоны и их смеси газообразные, так что синтез и хранение производятся в стальных емкостях.

Процесс синтеза смеси  $\text{CDClF}_2/\text{CDF}_3$  трудно контролировать так, чтобы результирующая смесь имела наперед заданный состав, так что от синтеза к синтезу относительные количества компонент слегка изменяются. Так, например, следы  $\text{CDCl}_2\text{F}$  видны только на некоторых спектрах. Содержание отдельных компонент в смеси можно определить по интенсивности сигналов протонированной примеси на  $^1\text{H}$  спектрах ЯМР, но более точные величины можно получить по спектрам ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^2\text{H}$ , т.к. в последних двух случаях сигнал дают основные компоненты, а не примесные. Спектральные ЯМР параметры смеси фреонов приведены ниже (Таблица 1.3), а форма, количество и относительные интенсивности сигналов растворителя в качестве примера показаны на рисунке 1.3.

Таблица 1.3.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для отдельных компонент смеси фреонов.

Фреон	$^1\text{H}$ , ppm	$^{13}\text{C}$ , ppm	$^{19}\text{F}$ , ppm	$^1J_{\text{CD}}$ , Гц	$^1J_{\text{FL}}^{**}$ , Гц	$^1J_{\text{CF}}$ , Гц
$\text{CHClF}_2$	7.18	117.37*	-72.23	35.6	63.4 (12.2)*	286.1
$\text{CHF}_3$	6.51	117.25*	-78.60	37.5	79.2 (9.7)*	273.4

\* – значение для дейтерированной фракции

\*\* – L = H, D

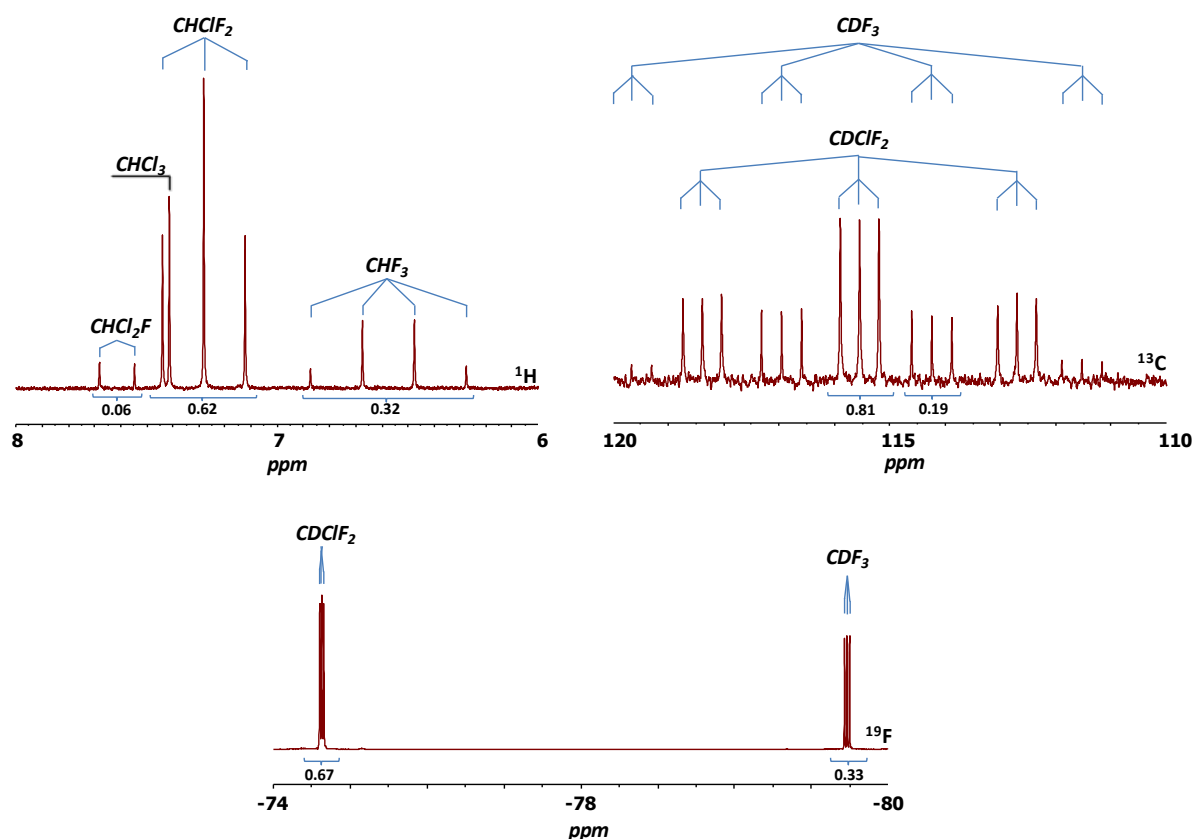


Рис. 1.3.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры смеси фреонов  $\text{CDF}_2\text{Cl}/\text{CDF}_3$  при комнатной температуре. Соотношение компонент  $\sim 3:1$  из интенсивностей сигналов в  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  спектрах. Соотношение примесных компонент  $\text{CDF}_2\text{Cl}/\text{CDF}_3 \sim 2:1$  из  $^1\text{H}$  спектра.

Как видно из рисунка и таблицы, спектральная прозрачность растворителя вполне пригодна для исследования систем с водородной связью, сигналы мостиковых протонов которых обычно расположены в низкочастотной области  $^1\text{H}$  спектра ЯМР (12–21 ppm).

## **Методика приготовления образцов**

Комплексы 2:1 монофенилфосфиновой кислоты (6) с азотистыми основаниями в смеси фреонов  $CDF_3/CDF_2Cl$ : бралась навеска 20 мг кислоты (6) на аналитических весах AND GR-202, которая растворялась в 1 мл  $CDCl_3$ , отмеренном с помощью пипетки Eppendorf с переменным объёмом (100–1000 мкл). 40 мкл азотистого основания<sup>1</sup> (список оснований смотри во второй колонке Таблица 1.1), взятого с помощью пипетки Eppendorf с переменным объёмом (10–100 мкл), смешивалось с 1 мл  $CDCl_3$ . В случае диметиламинопиридина, который является твёрдым при комнатной температуре, основание предварительно растворялось в 1 мл  $CDCl_3$ , после чего повторялась вышеизложенная процедура. Затем, с помощью пипетки Eppendorf, 35.7 мкл раствора кислоты (6) помещалось в ампулу (использовались толстостенные стеклянные ЯМР ампулы, снабженные герметичным тефлоновым клапаном, приспособленным для подсоединения к вакуумной линии, изготовитель – фирма Wilmad, модель 522-PV, внешний диаметр 5 мм, толщина стенок 1.4 мм). Растворитель испарялся на вакуумной линии, после чего в ампулу добавляли 18 мкл раствора азотистого основания. Ампулу подсоединяли к вакуумной линии. Образец замораживался и вакуумировался. После происходило добавление фреонов по нижеописанной методике. Относительные концентрации веществ в приготовленном образце определялись по интегральным интенсивностям, измеренным в спектрах  $^1H$  ЯМР.

Комплексы 2:1 монофенилфосфиновой кислоты с азотистыми основаниями, в дейтерированном дихлорметане: навеска 7.1 мг кислоты (6) растворена в 1 мл  $CD_2Cl_2$ , концентрация 0.5 М, параллельно с этим приготовлен 1 М раствор основания в 1 мл  $CD_2Cl_2$ . 30 мкл раствора монофенилфосфорноватистой кислоты (6) и 60 мкл раствора основания и помещены в ампулу Wilmad, где доведены до объёма 0.7 мл дейтерированным дихлорметаном. Относительные концентрации веществ в приготовленном образце определялись по интегральным интенсивностям, измеренным в спектрах  $^1H$  ЯМР.

Приготовление дейтерированных монофенилфосфиновой и диметилфосфиновой кислот: к 1 мг кислоты, находящейся в ампуле Wilmad, добавлялось 60 мкл дейтерированного метанола-D и, после полного растворения кислоты, раствор перемешивали и подключали к вакуумной

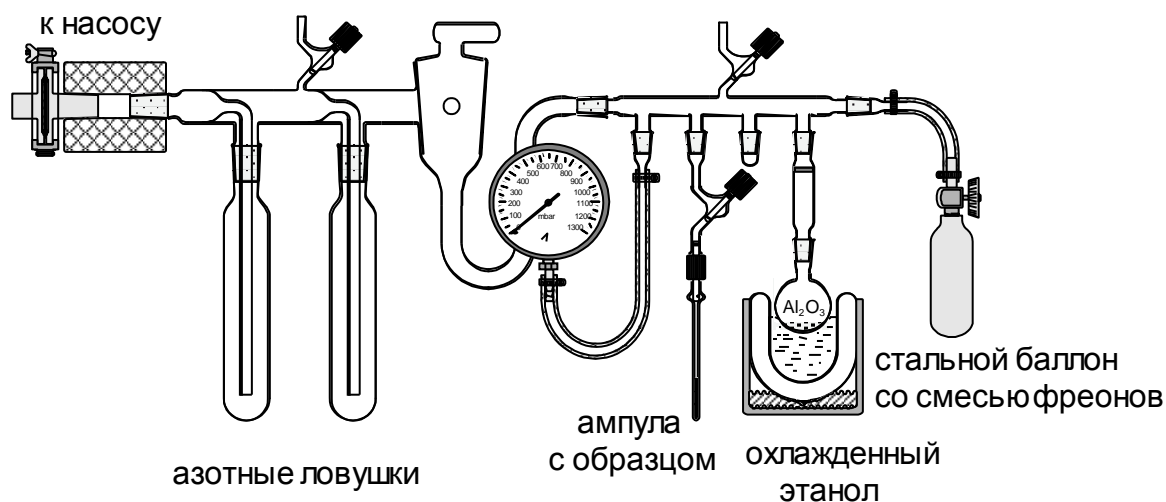
---

<sup>1</sup> Для приготовления образцов, относительные концентрации которых отличаются от соотношения кислота:основание  $\approx 1:2$  (смотри Главу 3), количество основания пропорционально увеличивалось/уменьшалось.

системе. Растворитель отгоняли, а к оставшейся частично дейтерированной (OH/OD) кислоте конденсировали смесь фреонов. Степень дейтерирования кислоты в приготовленном образце определялась по интегральным интенсивностям, измеренным в спектрах  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР.

### ***Добавление смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ в образцы***

Для добавления растворителя  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  в ампулу с исследуемыми веществами использовалась вакуумная система, изображённая на рисунке 1.4.



*Рис. 1.4. Схема вакуумной линии для добавления смеси фреонов в образцы.*

Сначала растворитель конденсировался на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и снова подвергался очистке, как после синтеза. Затем смесь фреонов переконденсировалась в ампулу с образцом при температуре 77 К. Количество растворителя, необходимое для одного образца, составляло около 0.4 мл.

### ***ЯМР измерения***

Жидкостные спектры ЯМР были получены на спектрометре Bruker 400 МГц Avance III (магнитное поле – 9.39 Тл; частота на ядрах  $^1\text{H}$  – 400.13 МГц,  $^{31}\text{P}$  – 161.98 МГц; датчик – двухканальный широкополосный для растворов) и Bruker 500 МГц Avance III (магнитное поле – 11.747 Тл; частота на ядрах  $^1\text{H}$  – 500.13 МГц,  $^{31}\text{P}$  – 202.457 МГц,  $^{13}\text{C}$  – 125.758 МГц,  $^{19}\text{F}$  – 470.592 МГц; датчик – двухканальный широкополосный для растворов) в Ресурсном центре «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного Парка СПбГУ. Для получения спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  использовались 30-градусные импульсы, длительностью для  $^1\text{H}$  – 2.7 мкс,  $^{31}\text{P}$  – 2.5 мкс,  $^{13}\text{C}$  – 4

мкс,  $^{19}\text{F}$  – 2.7 мкс. Число сканов для  $^1\text{H}$  – 16,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  – 256,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  – 32,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  – 64. Задержка между импульсами для  $^1\text{H}$  – 4.3 с,  $^{31}\text{P}$  – 3.2 с,  $^{13}\text{C}$  – 2.6 с,  $^{19}\text{F}$  – 4.0 с. Получены спектры как при комнатной температуре, так и низкотемпературные спектры до 90 К. Значения химических сдвигов приведены в следующих шкалах: для  $^1\text{H}$  – тетраметилсилан (ТМС), для  $^{31}\text{P}$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (раствор 85% в воде), для  $^{13}\text{C}$  – ТМС, для  $^{19}\text{F}$  – трихлорфторметан. Первичная обработка спектров производилась в программе TopSpin,<sup>2</sup> а последующая – с использованием программного пакета MestReNova.<sup>3</sup>

### ***Квантово–механические расчёты***

Квантово-механические расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian09.<sup>4</sup> Для визуализации результатов расчётов использовалась программа GaussView 5<sup>5</sup> и Chemcraft.<sup>6</sup> Расчёт геометрии проводился по методу теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [10], [11], [12]. Использован базисный набор 6–311++G(d,p), состоящий из шести гауссовых функций атомных орбиталей внутренней оболочки, а орбитали валентной оболочки описаны тремя, одной и ещё одной гауссовыми функциями. Так же добавлены поляризационные функции d-типа для элементов второго периода и функции p-типа для атомов водорода; для повышения точности расчёта ионных структур в базисный набор добавлены также диффузные функции. После полной оптимизации геометрии проводился расчёт колебательных частот и констант ядерного экранирования методом GIAO на том же уровне теории. Пересчёт констант экранирования ( $\sigma$ ) в химические сдвиги ( $\delta$ ) выполнен по формулам:  $\delta^{31}\text{P} = 306.9316 - \sigma^{31}\text{P}$ ;  $\delta^1\text{H} = 24.4713 - \sigma^1\text{H} + 7.24$ . Здесь, 306.9316 м.д. – константа экранирования  $\sigma^{31}\text{P}$  мономера фосфорноватистой кислоты ( $\text{H}_2\text{POOH}$ ); 24.4713 м.д. – константа

---

<sup>2</sup> <https://bruker.com/>

<sup>3</sup> <http://mestrelab.com/>

<sup>4</sup> Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

<sup>5</sup> [https://gaussian.com/g\\_prod/gv5.htm](https://gaussian.com/g_prod/gv5.htm)

<sup>6</sup> [www.chemcraftprog.com/](http://www.chemcraftprog.com/)

экранирования протона хлороформа; 7.24 м.д. – химический сдвиг  $\text{CHCl}_3$  относительно ТМС.

Для изолированных молекул ФК в вакууме ( $\text{H}_2\text{POOH}$ ,  $\text{H}_2\text{POO}^-$ ,  $\text{Me}_2\text{POOH}$ ,  $\text{EtHPOOH}$ ,  $\text{PhHPOOH}$ ), а также димерных и тримерных самоассоциатов данных кислот, параметры ЯМР рассчитывались для полностью оптимизированной геометрии.

Для комплекса  $\text{H}_2\text{POOH} \cdots \text{NC}_5\text{H}_5$  – параметры ЯМР рассчитывались при частично оптимизированной геометрии (расстояние  $r(\text{OH})$  фиксировалось, остальные параметры оптимизировались; были выбраны значения  $r(\text{OH})$  в диапазоне от 0.9–1.8 Å). Для комплексов  $\text{PhHPOOH} \cdots \text{NC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{EtHPOOH} \cdots \text{NC}_5\text{H}_5$  – при частично оптимизированной геометрии расстояние  $r(\text{OH})$  или двухгранный угол  $\theta$  фиксировались, остальные параметры оптимизировались; были выбраны значения  $r(\text{OH})$  в диапазоне от 0.9–1.8 Å, значения  $\theta$  в диапазоне от  $-180$  до  $180^\circ$ . Двухгранный угол  $\theta$  – угол между атомами  $\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{C}$  в кислотах (Рис. 1.5).

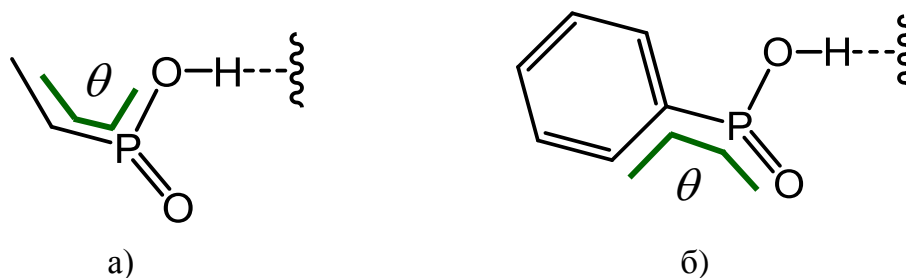


Рис. 1.5. Двухгранный угол  $\theta$  в кислотах:  
а) моноэтилфосфиновой (3), б) монофенилфосфиновой (6).

## **Глава 2. Димеризация и тримеризация фосфиновых кислот**

### **Введение**

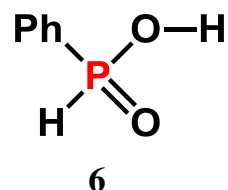
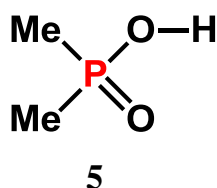
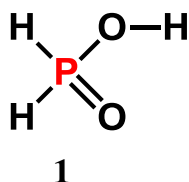
ФК нашли широкое применение во многих областях. Так, соединения фосфиновых кислот применяются в биохимии, биологии и медицине [13]. В промышленности, ФК используют для извлечения и разделения редкоземельных элементов [14].

Фосфиновые кислоты (ФК) с общей формулой  $RR'POOH$  могут выступать и как доноры и как акцепторы протона в комплексах с водородной связью. В зависимости от размера заместителей R и R', в кристаллах ФК образуют либо бесконечные цепи:  $MePhPOOH$  [15],  $Me_2POOH$  [16],  $PhHPOOH$  [17] (данные Cambridge Structural Database), либо циклические димеры [18] (по типу димеров карбоновых кислот). Ранее самоассоциация изучалась при помощи ИК спектроскопии (на примере  $(CH_3)_2POOH$  и  $(CH_2Cl)_2POOH$  в газовой фазе) [19], [20]. По интенсивности полосы валентного колебания ОН мономера была установлена константа равновесия и оценена энергия комплексообразования. В газовой фазе образовывались только димеры, причём прочность водородной связи (в пересчёте на одну связь) была оценена в  $\sim 40$  ккал/моль. Также ранее на примере  $(CH_3O)_2POOH$ , было показано, что данная кислота в смеси дейтерированных газов фреонов  $CDF_3/CDF_2Cl$  образует как циклические димеры, так и циклические тримеры [21]. Но, на сегодняшний день, структура самоассоциатов ФК в апротонных полярных растворах остается малоизученной.

## Постановка задачи

Цель данной части работы состояла в изучении строения самоассоциатов некоторых ФК методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  в растворе смеси дейтерированных газов-фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , представляющей собой апротонный полярный растворитель (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 40$  при температуре 100 К [22]) и квантово-механическими расчётами методом DFT.

Для изучения были выбраны кислоты: **1**, **5**, **6**.





## Результаты и обсуждения

### Самоассоциаты $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ в растворе смеси дейтерированных газов-фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

На  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектрах ЯМР растворов кислоты **5**, полученных при температуре 100 К, наблюдаются два сигнала (рис. 2.1), что свидетельствует о сосуществовании двух типов самоассоциатов [11], [13]. К одному виду самоассоциатов относится сигнал на 13.7 м.д. ( $^1\text{H}$ ) и сигнал на 56.1 м.д. ( $^{31}\text{P}$ ), к другому – сигнал на 12.7 м.д. ( $^1\text{H}$ ) и 62.5 м.д. ( $^{31}\text{P}$ ). Относительные интегральные интенсивности сигналов относятся друг к другу как  $\sim 7:1$ .

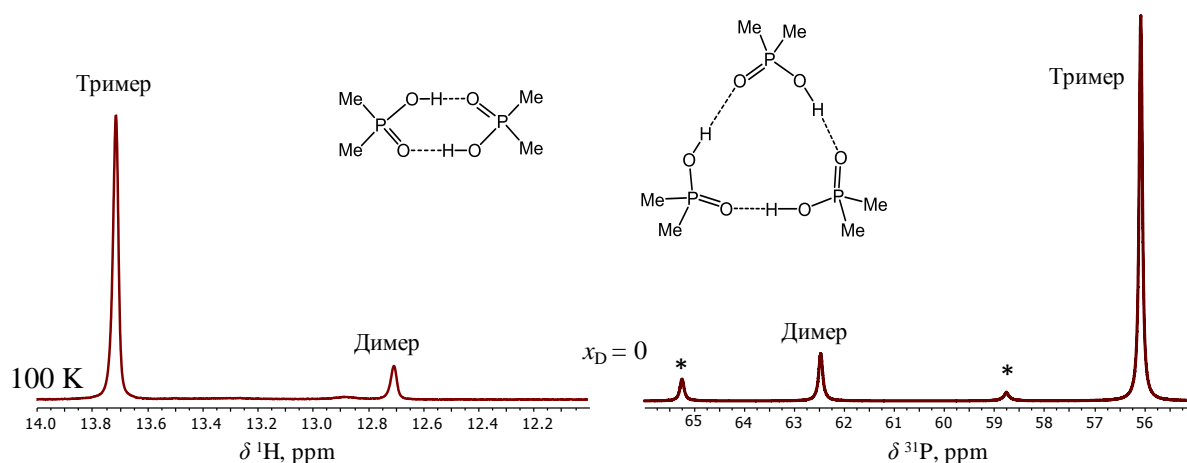


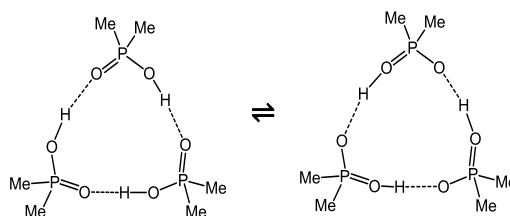
Рис. 2.1.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР кислоты  $(\text{Me})_2\text{POOH}$  (**5**).

Растворитель:  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ .

\* Данные сигналы не интерпретированы.

После частичного дейтерирования кислоты (смотри методику в Главе 1) степень дейтерирования составила  $x_D = 55+4\%$  (смотри методику определения  $x_D$  в конце раздела) и на  $^1\text{H}$  спектре появились дополнительные сигналы (Рис. 2.2), относящиеся к различным изотопологам комплексов. В области сигнала 13.71 м.д. на  $^1\text{H}$  спектре ЯМР появляются два новых сигнала: 13.50 м.д. и 13.34 м.д., отнесённые нами к изотопологам циклического тримера, формам ННД и НДД. Здесь и далее, при обсуждении циклических самоассоциатов, изотопный состав по гидроксильным группам мы будем описывать следующим образом: ННН – не дейтерированный тример, ННД – монозамещённый тример, НДД – дизамещённый тример, ННД – тризамещённый тример. Интересно отметить,

что изотопные эффекты не полностью аддитивны:  $\delta(\text{HND}) - \delta(\text{HHN}) = -0.22$  м.д.  $< \delta(\text{HDD}) - \delta(\text{HND}) = -0.16$  м.д. Тот факт, что изотопологу HND на спектре соответствует единственный сигнал, свидетельствует о быстром в шкале времён ЯМР обратимом тройном вырожденном переходе протона:



Сигнал около 12.6 м.д. по аналогии с другими случаями<sup>7</sup> [21] отнесен нами к циклическому димеру, хотя в данном случае разрешенных сигналов изотопологов HH и HD не наблюдается. H/D изотопные эффекты на спектрах  $^{31}\text{P}$  не разрешаются. По интегральным интенсивностям сигналов в  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектрах видно, что в растворе преобладает тримерная форма. Исходя из значений  $\delta^1\text{H}$ , водородная связь в тримере прочнее, чем в димере (сигнал от тримера смещён в слабое поле, относительно димера на 1 м.д.).

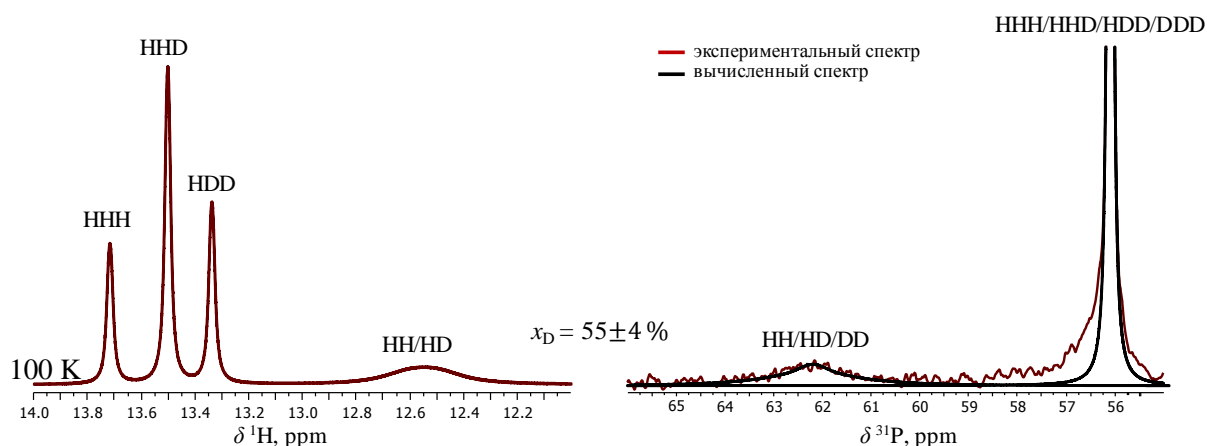


Рис. 2.2.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР кислоты  $(\text{Me})_2\text{POOH}$  (3). Температура 100 K.

Растворитель  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ . Здесь и далее вычисленный спектр представляет собой аппроксимацию экспериментального спектра набором сигналов, форма контуров которых подбиралась в каждом случае индивидуально и представляла собой комбинацию лоренцовского и гауссовского контуров.

<sup>7</sup> Отнесение высокопольного сигнала к циклическому димеру при помощи H/D изотопных эффектов на химических сдвигах  $^1\text{H}$  было сделано для кислоты  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  в работе В.В. Муллояровой (каф. ФОХ, аспирант; устное сообщение, 2017).

### ***Самоассоциаты PhHPOOH в растворе смеси дейтерированных газов-фреонов CDF<sub>3</sub>/CDF<sub>2</sub>Cl***

Кислота **6** (Рис. 2.3 сверху) образует в растворе практически только циклические тримеры (в зависимости от состава растворителя на спектрах некоторых образцов видны сигналы низкой интенсивности, предварительно отнесённые нами к циклическим димерам; один из таких сигналов помечен звездочкой). Спектры усложнены за счет того, что тримеры существуют в нескольких конформерах, в зависимости от того, как расположены заместители –Ph относительно плоскости, заданной тремя атомами фосфора в тримере (плоскость PPP). Например, все три группы –Ph могут быть расположены с одной стороны или одна из них может быть направлена противоположным образом. 8 получающихся при этом конформеров, многие из которых энергетически или спектрально вырождены, показаны на рисунке 2.4.

Интерпретировать вид <sup>1</sup>H спектра ЯМР удаётся в предположении, что химический сдвиг мостикового протона чувствителен прежде всего к тому, в одну или в разные стороны направлены –Ph донорной и акцепторной молекул ФК. Химически неэквивалентные мостиковые протоны выделены на рисунке 2.6 цветом (красный, синий, зеленый). Протоны в водородных мостиках между молекулами ФК, в которых группы –Ph направлены одинаково, обозначены красным цветом (если в третьей молекуле ФК ориентация –Ph такая же) или зелёным (если в третьей молекуле ФК ориентация –Ph противоположны). Протоны в водородных мостиках между молекулами ФК, в которых группы –Ph направлены в разные стороны, обозначены синим цветом (ориентация третьей молекулы в этом случае на химические сдвиги протона не влияет из-за симметрии системы).

В свою очередь, для того, чтобы проинтерпретировать вид спектра <sup>31</sup>P ЯМР, мы предполагаем, что химический сдвиг <sup>31</sup>P каждой молекулы PhPOOH в тримере чувствителен к тому, как направлены группы Ph двух других молекул ФК в тримере. В этом случае получается три неэквивалентных варианта ориентации. Химически неэквивалентные атомы фосфора помечены буквами А,

В, С. Как и в случае тримера кислоты **5**. Из экспериментальных спектров ЯМР следует, что обмен между конформерами, изображёнными на рисунке 2.6, медленный в шкале времени ЯМР.

При частичном дейтерировании PhHPOOH, как и в случае (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>POOH, на спектре ЯМР <sup>1</sup>H появляются сигналы, соответствующие моно- и дидейтерированным тримерам кислоты, отнесённые к формам HND и HDD. Тройной обратимый переход протона в циклическом тримере кислоты **6** – быстрый. На спектре <sup>31</sup>P образца, содержащего кислоту **6**, частично дейтерированную по группе OH (Рис 2.3 снизу) не разрешаются Н/Д изотопные эффекты на химических сдвигах, возникающие при дейтерировании группы OH. Наблюдаемые изотопные эффекты вызваны дейтерированием в группе PH/PD. Величина изотопного эффекта  $\delta_{PD} - \delta_{PH} = -0.49$  м.д. для каждого из 3-х химически неэквивалентных атомов фосфора (А, В, С).

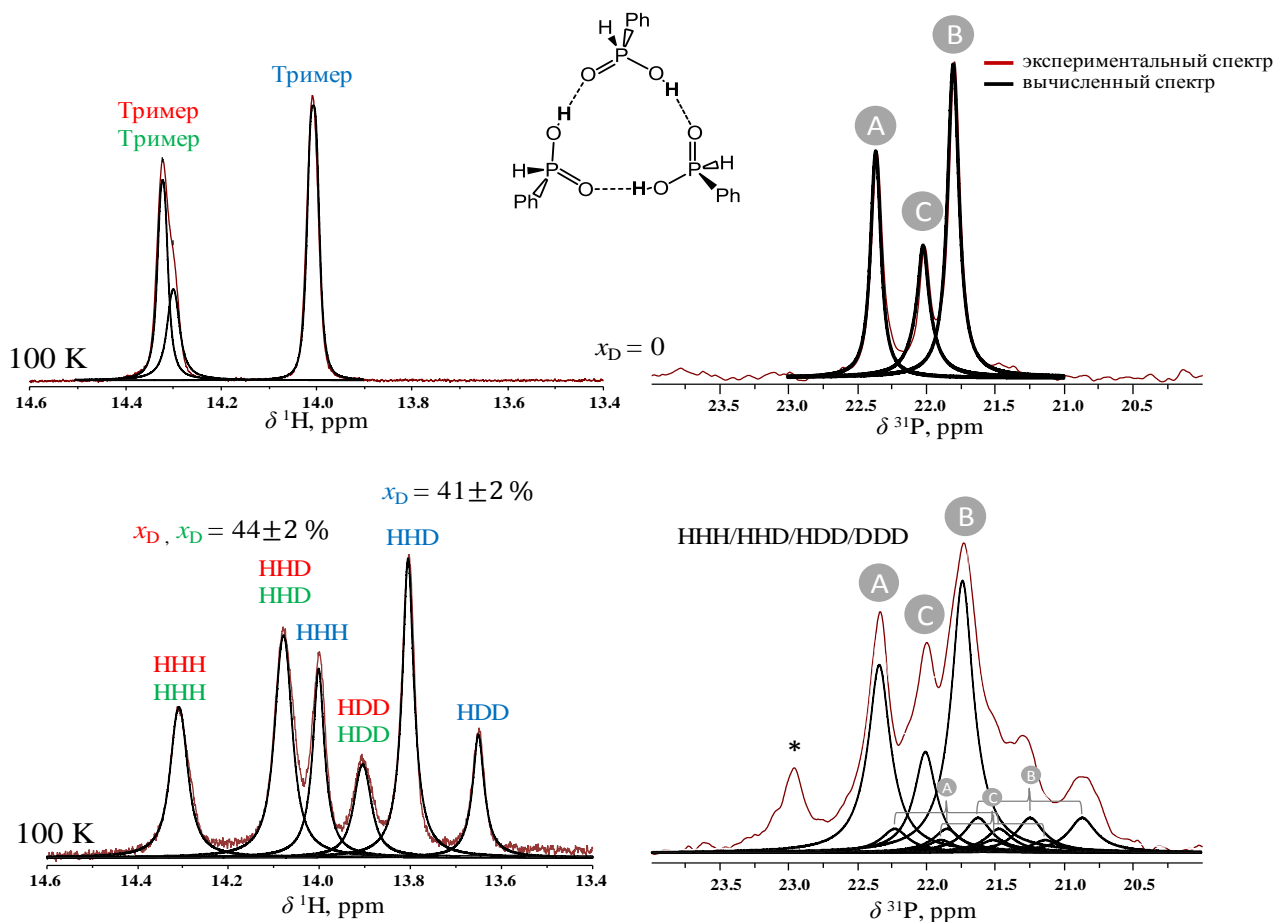


Рис. 2.3. <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P спектры ЯМР кислоты PhHPOOH (**6**). Растворитель: CDF<sub>3</sub>/CDF<sub>2</sub>Cl.

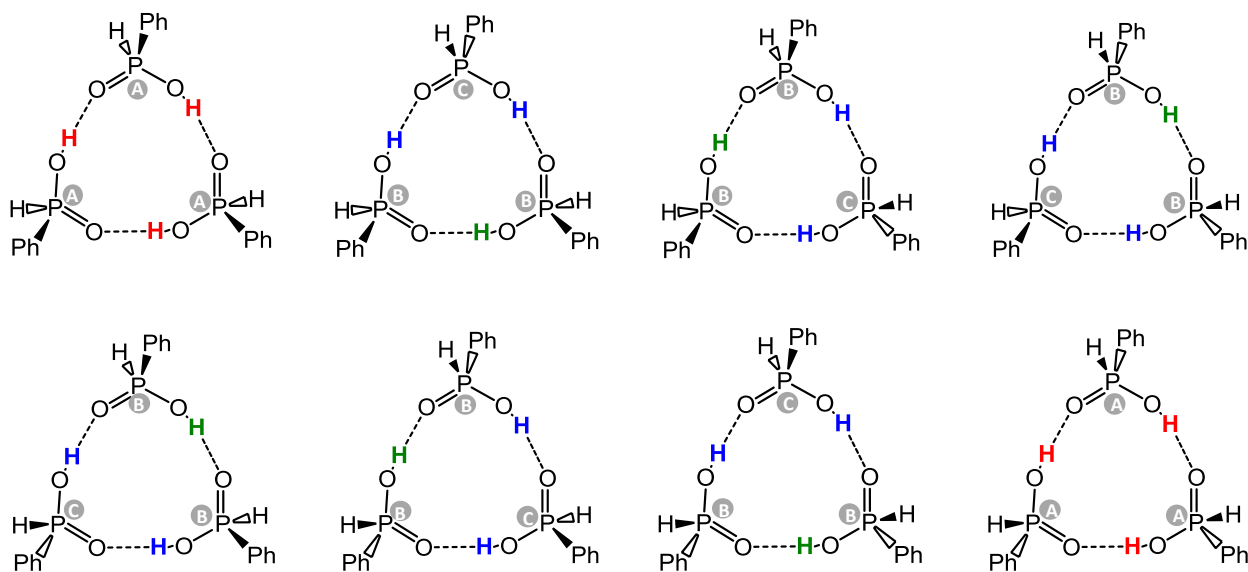


Рис. 2.4. Схематическое изображение 8-ми конформеров тримера  $\text{PhHPOOH}$  (6).

Химически эквивалентные атомы водорода обозначены одинаковым цветом (чёрный, синий, зелёный), химически эквивалентные атомы фосфора – буквами (A, B, C).

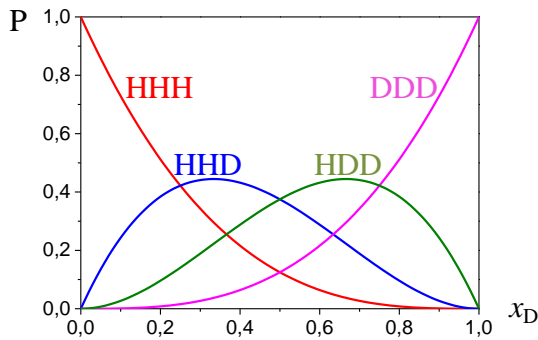
### Методика определения степени дейтерирования $x_D$

Степень дейтерирования циклических тримеров вычислялась на основании экспериментальных значений относительных интегральных интенсивностей сигналов мостиковых протонов в спектре  $^1\text{H}$ :  $I_{\text{HHH}}$ ,  $I_{\text{HHD}}$ ,  $I_{\text{HDD}}$  (Рис. 2.5 и 2.6).

В предположении, что дейтерий распределяется по водородным связям случайным образом, можно получить, что доля различных изотопологов Р будет находится по формулам, представленным на рисунке 2.5, где  $x_D$  – степень дейтерирования.

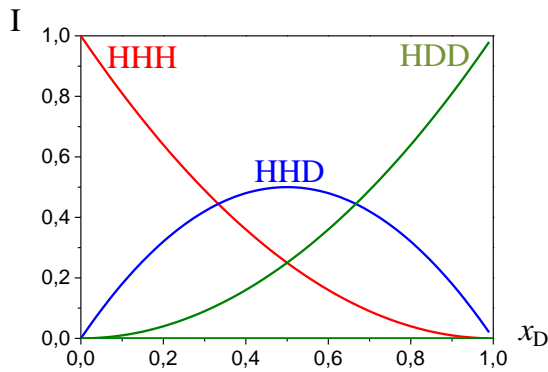
Интегральные интенсивности сигналов  $I'_{\text{HHH}}$ ,  $I'_{\text{HHD}}$ ,  $I'_{\text{HDD}}$  можно рассчитать по формулам приведённым на рисунке 2.6 справа, сверху. Из этих величин можно найти относительные интегральные интенсивности, нормированные в сумме на единицу ( $I_{\text{HHH}}$ ,  $I_{\text{HHD}}$ ,  $I_{\text{HDD}}$ ). С учётом нормировки

можно получить набор уравнений, приведённых на рисунке 2.6 справа, снизу. Далее находилось то значение  $x_D$ , при котором значение предсказанных нормированных интегральных интенсивностей максимально совпадало с экспериментом. В нашем случае, все три экспериментальные величины  $I_{HHH}$ ,  $I_{HHD}$ ,  $I_{HDD}$  с хорошей точностью ( $\pm 4\%$ ) соответствовали одной и той же степени дейтерирования.



$$\begin{aligned} P_{HHH} &= (1 - x_D)^3; \\ P_{HHD} &= 3(1 - x_D)^2 x_D; \\ P_{HDD} &= 3(1 - x_D) x_D^2; \\ P_{DDD} &= x_D^3; \end{aligned}$$

Рис. 2.5. График зависимости вероятности  $P$  изотопологов HHH, HHD, HDD и DDD циклических тримеров ФК от степени дейтерирования  $x_D$ .



$$\begin{aligned} I'_{HHH} &= 3P_{HHH} = 3(1 - x_D)^3; \\ I'_{HHD} &= 2P_{HHD} = 6(1 - x_D)^2 x_D; \\ I'_{HDD} &= P_{HDD} = 3(1 - x_D) x_D^2; \\ I'_{DDD} &= 0. \end{aligned}$$

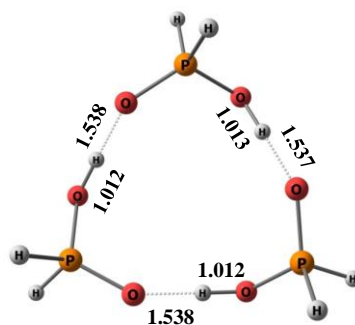
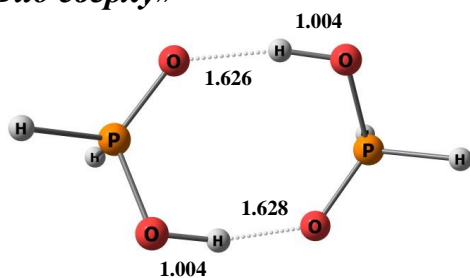
$$\begin{aligned} I_{HHH} &= \frac{I'_{HHH}}{I'_{HHH} + I'_{HHD} + I'_{HDD} + I'_{DDD}} = (1 - x_D)^2; \\ I_{HHD} &= \frac{I'_{HHD}}{I'_{HHH} + I'_{HHD} + I'_{HDD} + I'_{DDD}} = 2(1 - x_D) x_D; \\ I_{HDD} &= \frac{I'_{HDD}}{I'_{HHH} + I'_{HHD} + I'_{HDD} + I'_{DDD}} = x_D^2. \end{aligned}$$

Рис. 2.6. График и уравнения интегральных интенсивностей сигналов изотопологов циклического тримера ФК.

*Изучение самоассоциации фосфиновых кислот при помощи квантово-механических расчётов по методу DFT*

На рисунках 2.7 и 2.8 показаны оптимизированные структуры циклических димеров и тримеров кислот **1** и **5** с двух ракурсов. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  представлены в таблице 2.1. Видно, что кольцо водородных связей в циклических димерах и циклических тримерах ФК неплоское. В случае тримеров длина водородного мостика меньше, чем у димеров: для кислоты **1** расстояние  $\text{H}\cdots\text{O}$  меньше на  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ , для кислоты **5** меньше на  $\sim 0.05 \text{ \AA}$ . Прочность водородных связей в тримерах (энергия комплексообразования в пересчёте на одну связь) также больше, чем у димеров: для кислот **1** и **5** каждая водородная связь в тримере прочнее на  $\sim 10 \text{ кДж/моль}$ , чем водородная связь в димере.

«Вид сверху»



«Вид сбоку»

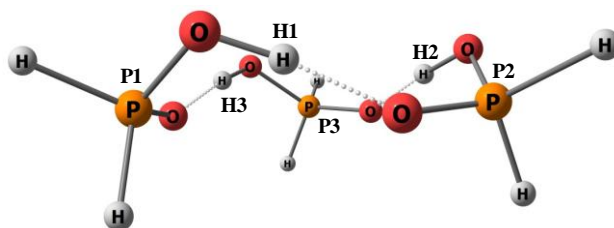
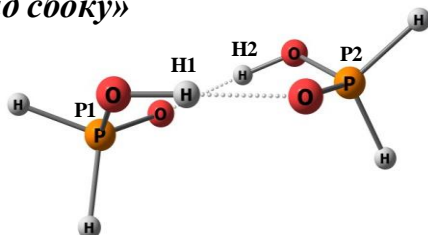


Рис. 2.7. Циклические димеры и тримеры кислоты  $\text{H}_2\text{POOH}$  (**1**).

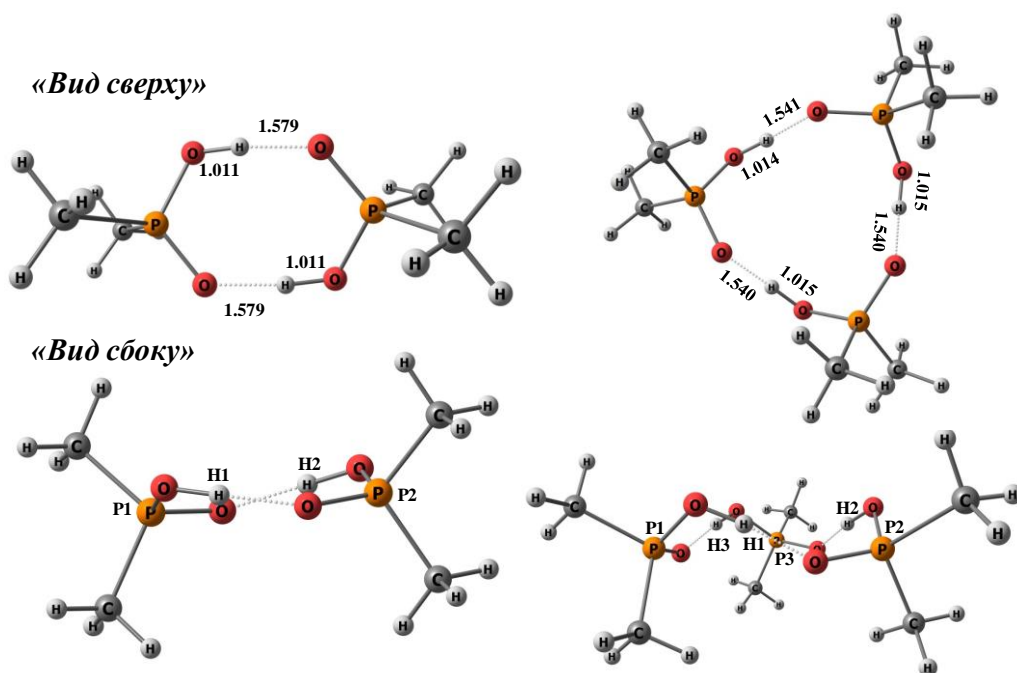


Рис. 2.8. Циклические димеры и тримеры кислоты  $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$  (5).

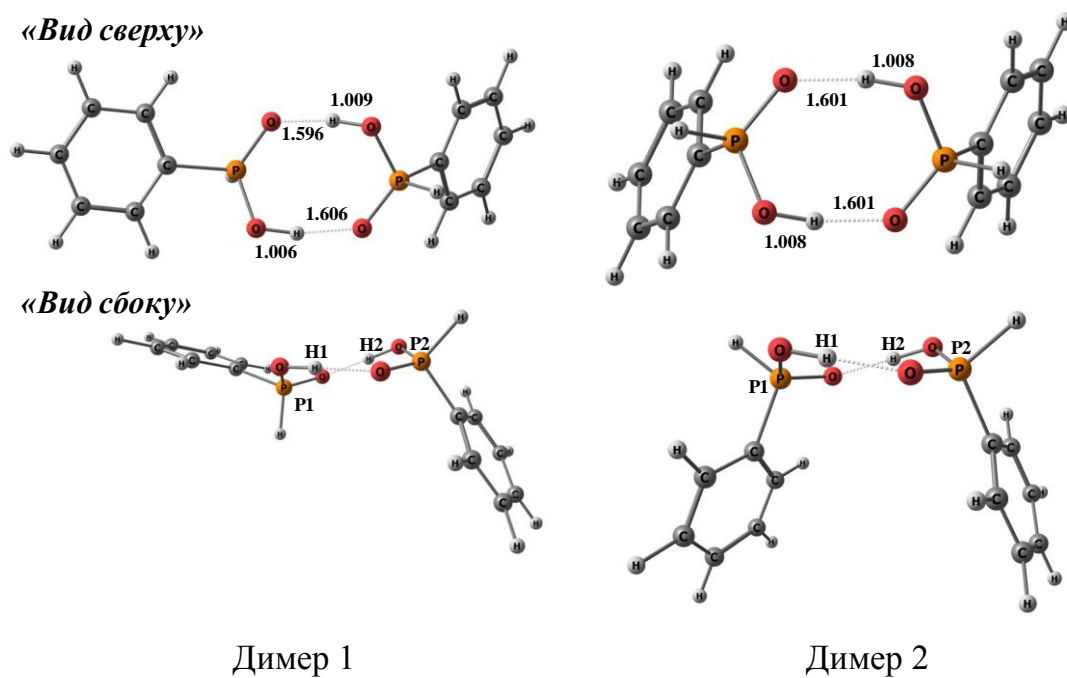


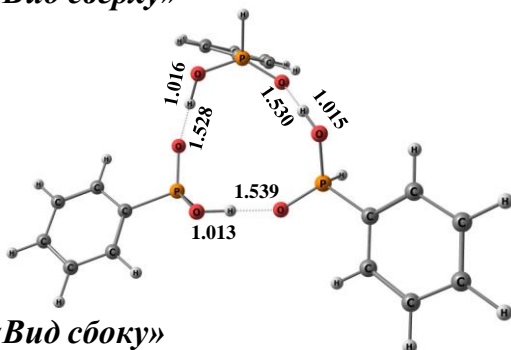
Рис. 2.9. Две конформации димера кислоты  $\text{PhHPOOH}$  (6).

Как было показано выше, циклические димеры и тримеры кислоты **6** могут существовать в нескольких конформациях в зависимости от взаимного положения  $-\text{Ph}$  групп. Два конформера димерной формы кислоты показаны на

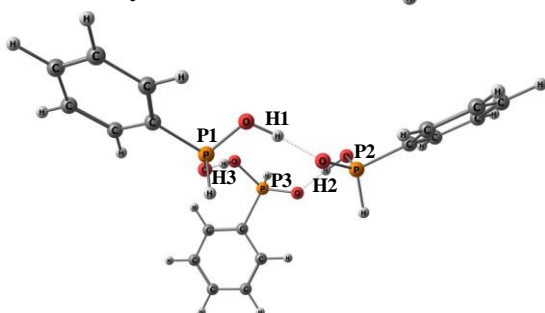


рисунке 2.9. В Димере 1 –Ph группы ориентированы в разные стороны, в то время как в Димере 2 они направлены в одну сторону, относительно плоскости, примерно заданной кольцом водородных связей. В случае тримерной формы кислоты (рис. 2.10), –Ph так же могут быть ориентированы либо в разные стороны (Тример 1), либо в одном направлении (Тример 2). В среднем, в тримере длина водородного мостика меньше, чем у димеров на 0.06 Å. Энергия комплексообразования тримеров больше на 10 кДж/моль, чем у димеров, в пересчёте на одну связь.

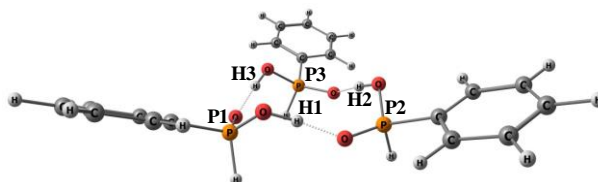
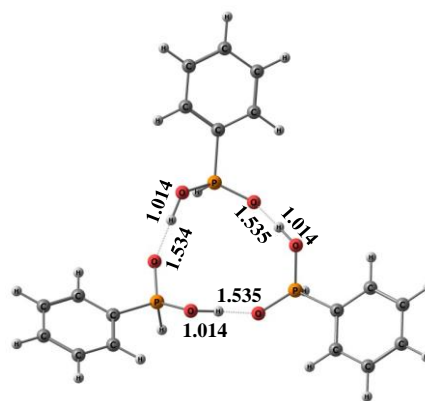
«Вид сверху»



«Вид сбоку»



Тример 1



Тример 2

Рис. 2.10. Две конформации тримера кислоты PhHPOOH (6).

Кольцо водородных связей в тримере (6) также неплоское, что сказывается на химических сдвигах  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  (Таб. 2.1). Во всех случаях (1, 5, 6) химические сдвиги  $^1\text{H}$  тримеров смещены в слабое поле относительно химических сдвигов димеров, что может быть использовано для экспериментального подтверждения большей прочности связи в тримерах. Например, для Димера 1 и Димера 2 кислоты 6: 10.9–11.2 м.д., для Тримера 1 и Тримера 2: 12.6–13.8 м.д.

Конформационный переход кислоты **6** Димер 1↔Димер 2 и Тример 1↔Тример 2 требует разрыва двух водородных связей и поворота молекулы, а деформационные движения в неплоском кольце водородных связей и двойной (тройной) переход протона, которые в итоге делают ряд атомов фосфора и протонов химически эквивалентными в шкале времён ЯМР, могут происходить без разрыва водородных связей (в среднем симметрия самоассоциата соответствует плоской структуре кольца водородных связей).

Таблица 2.1. Энергия комплексообразования  $E$ , энергия комплексообразования в пересчёте на одну связь  $E_{HB}$ ,  $\delta^1H$  и  $\delta^{31}P$  самоассоциатов фосфиновых кислот **1**, **5**, **6**. Остальные обозначение смотри на рис. 2.7, 2.8, 2.9, 2.10.

Димеры/тримеры фосфорноватистых кислот	$E$ , kJ/mol	$E_{HB}$ , kJ/mol	$\delta^1H$ , ppm	$\delta^{31}P$ , ppm
H <sub>2</sub> POOH – Димер ( <b>1</b> )	–102.0	–51.1	10.40 (H1) 10.42 (H2)	–28.18 (P1) –28.17 (P2)
H <sub>2</sub> POOH – Тример ( <b>1</b> )	–189.6	–63.2	12.32 (H1) 12.32 (H2) 12.30 (H3)	37.29 (P1) –37.30 (P2) –37.17 (P3)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> POOH – Димер ( <b>5</b> )	–102.8	–51.4	10.87 (H1) 10.87 (H2)	20.62 (P1) 20.62 (P2)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> POOH – Тример ( <b>5</b> )	–180.3	–60.1	11.79 (H1) 11.84 (H2) 11.85 (H3)	13.23 (P1) 13.25 (P2) 13.08 (P3)
PhHPOOH – Димер 1 ( <b>6</b> )	–104.4	–52.2	11.22 (H1) 11.04 (H2)	–14.35 (P1) –10.20 (P2)
PhHPOOH – Димер 2 ( <b>6</b> )	–104.2	–52.1	10.88 (H1) 10.88 (H2)	–11.04 (P1) –11.04 (P2)
PhHPOOH – Тример 1 ( <b>6</b> )	–186.4	–62.1	12.60 (H1) 13.13 (H2) 12.46 (H3)	–22.73 (P1) –17.92 (P2) –23.62 (P3)
PhHPOOH – Тример 2 ( <b>6</b> )	–187.5	–62.5	12.77 (H1) 13.79 (H2) 12.71 (H3)	–21.71 (P1) –23.75 (P2) –21.14 (P3)

## Выводы

Исследованы самоассоциаты ФК ( $\text{Me}_2\text{POOH}$  и  $\text{PhHPOOH}$ ) в растворе дейтерированных газов-фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDFCl}_2$ .

Показано, что при температуре 100 К молекулы кислот образуют циклические самоассоциаты двух типов: циклические димеры и циклические тримеры. Стехиометрию комплексов удалось установить при помощи анализа числа и знаков вицинальных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах  $^1\text{H}$ . Для кислоты **6** экспериментально продемонстрировано конформационное многообразие циклических димеров и тримеров, связанное с различной ориентацией фенильных групп относительно кольца водородных связей плоскости, заданной тремя атомами фосфора (PPP). Показано, что конформационный обмен – медленный в шкале времен ЯМР, а вырожденный тройной переход протона в циклических тримерах – быстрый.

Квантово-химические расчёты показали, что кольцо водородных связей в циклических самоассоциатах неплоское. Энергия комплексообразования тримеров (в пересчёте на одну связь) для всех выбранных кислот: **1**, **5**, **6** больше, чем для димеров. Для димеров энергия ВС составляет  $\sim 50$  кДж/моль, а для тримеров –  $\sim 60$  кДж/моль. Эти результаты хорошо согласуются с данными по энергии димеризации в пересчёте на одну связь, полученным по ИК спектрам в газовой фазе для фосфиновых кислот [25]. Рассчитанные и экспериментальные химические сдвиги  $^1\text{H}$  мостиковых протонов тримеров смещены в слабое поле, относительно сигналов димеров, что говорит о более прочной связи в тримерах.

Циклические димеры и тримеры хорошо разрешены на спектрах  $^{31}\text{P}$ . Химический сдвиг фосфора позволяет отличить сигналы от димера и тримера. Но при дейтерировании эффекты оказываются не разрешимыми.

По данным квантово-химических расчётов химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  чувствительно откликается на конформацию молекулы кислоты. Химические сдвиги атомов фосфора в Тримере 1 отличаются на  $\sim 2$  м.д., в Тримере 2 – на  $\sim 6$  м.д.

### **Глава 3. Водородная связь и переход протона в комплексах фосфиновых кислот с азотистыми основаниями**

#### **Введение**

С учётом того, что  $\delta^{31}\text{P}$  чувствительно откликается на изменения структуры комплекса (смотри главу 2), возникает вопрос установления зависимости  $\delta^{31}\text{P}$  от положения мостикового протона в связи  $\text{POO}-\text{H}\cdots\text{X}$ . Насколько нам известно, систематических работ в этом направлении не проводилось, а имеющаяся информация не позволяет обобщить результаты. Например, в работе [26] показан факт зависимости  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{31}\text{P}$  и констант спин-спинового взаимодействия  $^2J_{\text{PH}}$  и фосфорного химического сдвига кислоты  $\text{H}_2\text{POOH}$  в комплексах с акцепторами протона от химического сдвига мостикового протона. В работе [27] были изучены диметил[1-(4-фенилпиперазин-1-ил)циклогексил]фосфонат и диметил[1-(4-фенилпиперазин-1-ил)пропилциклогексил]фосфонат с помощью твёрдотельной ЯМР спектроскопии и квантово-химических расчётов по методу DFT, получены значения главных компонент тензора анизотропии  $\delta^{31}\text{P}$  ФК.

## Постановка задачи

Целью этой части работы было экспериментально и теоретически изучить серию водородосвязанных модельных комплексов ФК с азотистыми основаниями типа  $\text{POO} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  и рассмотреть зависимость химического сдвига  $\delta^{31}\text{P}$  от геометрии водородного мостика.

Для достижения цели в работе были поставлены следующие задачи:

- изучить методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  в растворе апротонных полярных растворителей ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ ) строение межмолекулярных комплексов ФК (**6**) с азотистыми основаниями;
- определить необходимую относительную концентрацию кислоты и основания для образования комплексов 1:1;
- установить геометрические параметры связи и спектральные характеристики комплексов (**7–19**) и построить зависимость химического сдвига  $\delta^{31}\text{P}$  от положения мостикового протона в связи  $\text{OHN}$ .

На рисунке 3.1 представлены азотистые основания, использованные нами в качестве акцепторов протона в комплексах 1:1 кислоты **6**. Значения  $pK_a$  взяты из [15].

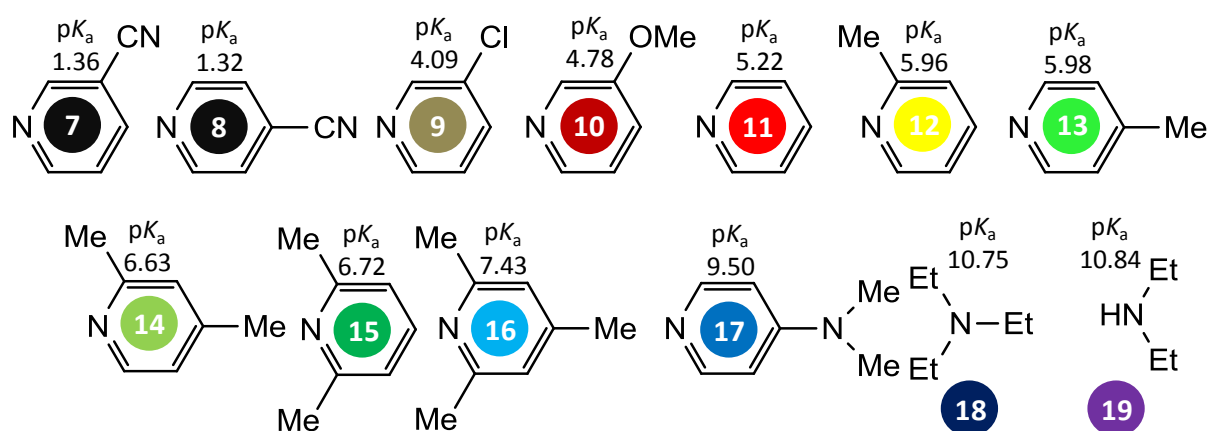


Рис. 3.1. Азотистые основания.

## Результаты и обсуждения

### *Определение необходимых концентраций веществ в комплексах 1:1*

Для оценки относительных концентраций кислоты и основания, необходимых для сдвига равновесия в сторону образования комплекса состава 1:1, нами был получен ряд образцов, содержащих кислоту **6**, а также пиридин (**11**), 4-метилпиридин (**13**), коллидин (**16**) (рис. 3.2) в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при различных относительных концентрациях.

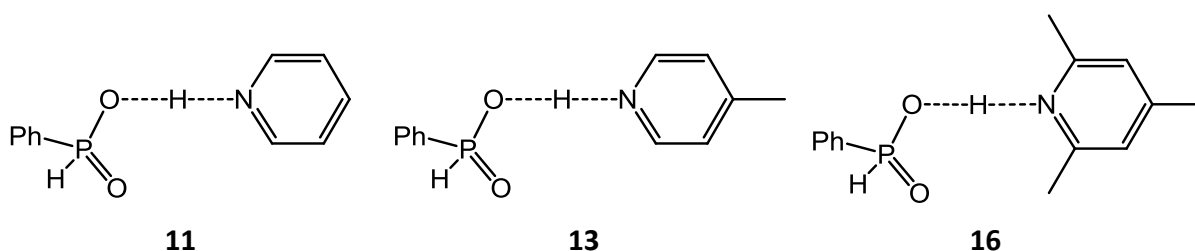


Рис. 3.2. Комплексы кислоты **6** с пиридином (**11**), 4-пиколином (**13**), коллидином (**16**). Положение мостикового протона показано на рисунке условно.

На рисунке 3.3 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  образца, содержащего кислоту **6** и пиридин при температуре 150 К. Видны сигналы нескольких комплексов. По всей видимости, это сигналы комплексов с участием нескольких молекул ФК (2:1, 3:1 и т.д.). С увеличением концентрации основания, относительные интегральные интенсивности сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  меняются. При 4-х кратном избытке основания на спектре виден единственный сигнал, отнесённый нами к комплексу состава 1:1. В  $^1\text{H}$  спектре – это сигнал на 19.8 м.д., в спектре  $^{31}\text{P}$  – это сигнал на 14.4 м.д. Для слабых оснований, значения  $\text{pK}_a$  которых меньше, чем у пиридина ( $\text{pK}_a \leq 6$ ), было решено использовать 4-х кратный избыток основания для получения комплексов 1:1.

На рисунке 3.4 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  для комплекса **13** при температуре 160 К. В случае 4-метилпиридина, сигналы комплексов 1:1 появляются при соотношении кислота:основание 1:1 (при соотношении концентраций 1:2 и более становится единственным сигналом на спектре). В  $^1\text{H}$  спектре – это сигнал на 19.5 м.д., в спектре  $^{31}\text{P}$  – это сигнал на 13.9 м.д.

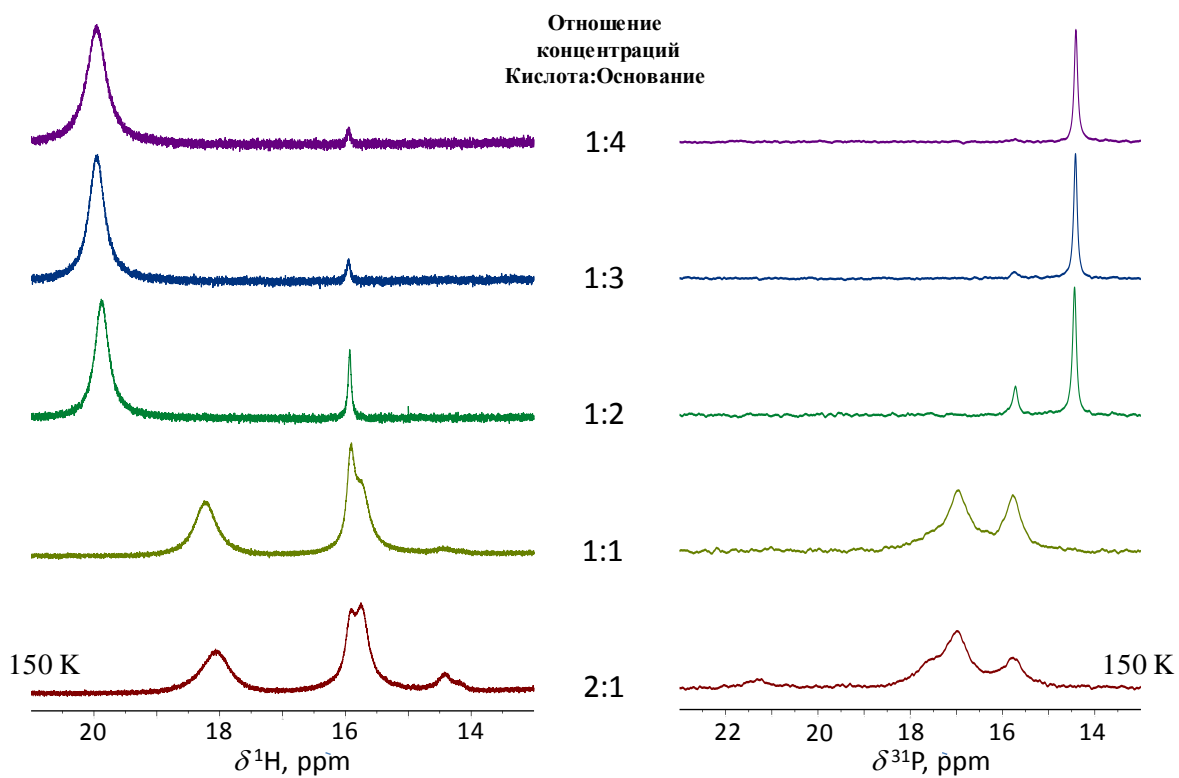


Рис. 3.3.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР кислоты **6** с пиридином (**11**).

Растворитель:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

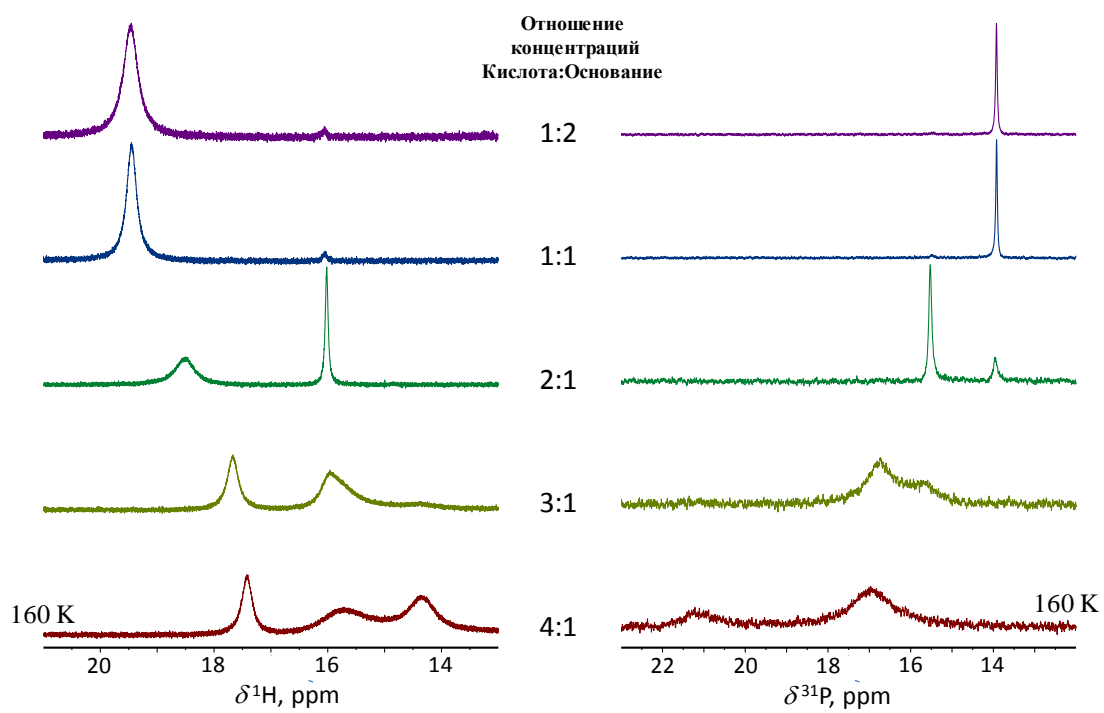


Рис. 3.4.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР кислоты **6** с 4-метилпиридином (**13**).

Растворитель:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

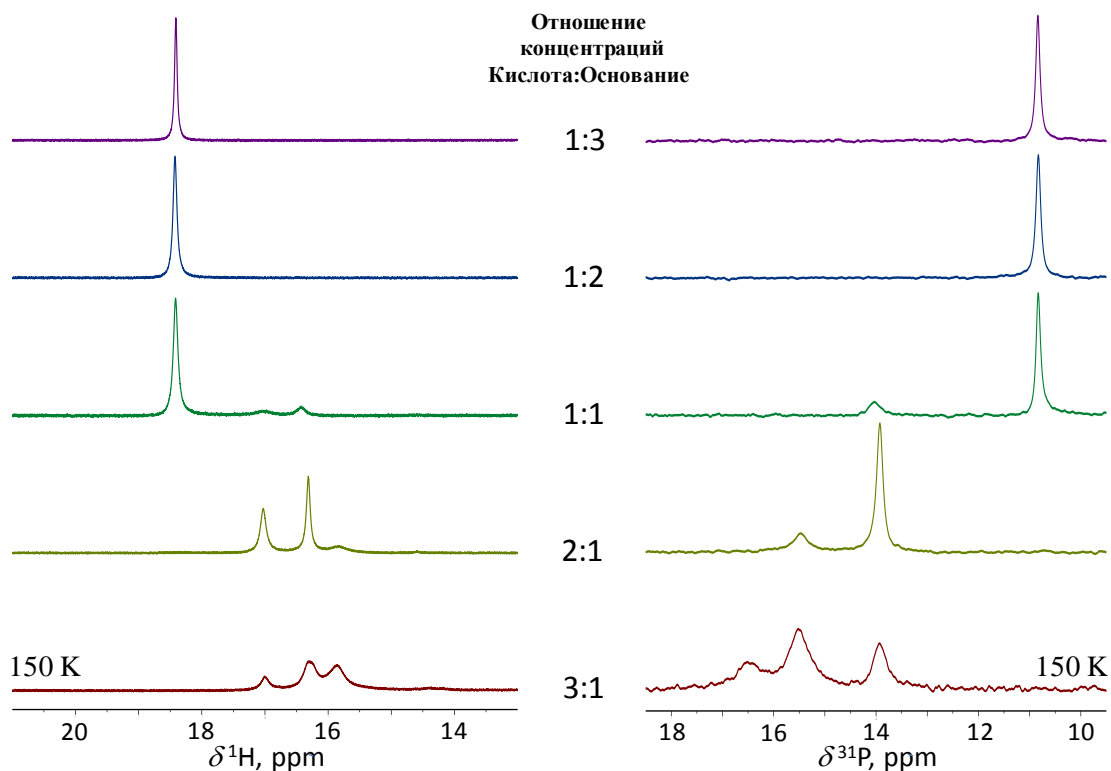


Рис. 3.5.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР кислоты **6** с коллидином (**16**).

Растворитель:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

На рисунке 3.5 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  для комплекса **16** при температуре 150 К. В случае коллидина, сигналы комплексов 1:1 также доминируют на спектре при соотношении кислота:основание 1:2. В  $^1\text{H}$  спектре – это сигнал на 18.4 м.д., в спектре  $^{31}\text{P}$  – это сигнал на 11.8 м.д. Для оснований, значения  $\text{pK}_a$ , который больше, чем у пиридина ( $\text{pK}_a \geq 6$ ), было решено использовать 2-х кратный избыток основания для получения комплексов 1:1.

Из сравнения спектров на рисунках 3.3, 3.4 и 3.5, видно, что сигнал  $\delta^1\text{H}$  смещается в сильное поле по мере увеличения протоноакцепторной способности оснований в ряду пиридин, 4–метилпиридин, коллидин (19.8 м.д. → 19.5 м.д. → 18.4 м.д.), что говорит о том, что строение этих комплексов цвиттерионное  $\text{O}^- \cdots \text{H} \cdot \text{N}^+$  [28]. В спектрах  $^{31}\text{P}$  происходит смещение сигнала комплексов в сильное поле в ряду пиридин, 4–метилпиридин, коллидин (14.4 м.д. → 13.9 м.д. → 11.8 м.д.) на 2.6 м.д. Более подробно этот вопрос рассматривается в следующем разделе.



### Изучение комплексов (7–19) в растворе $CD_2Cl_2$

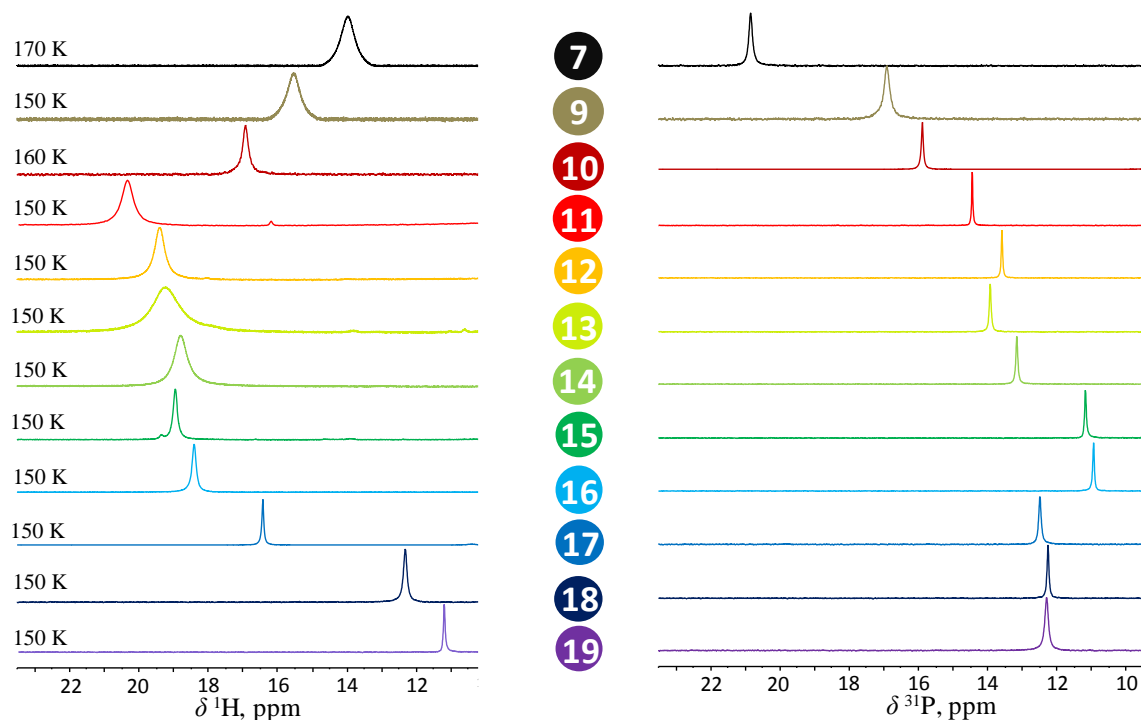


Рис. 3.6.  $^1H$  и  $^{31}P$  спектры ЯМР комплексов кислоты **2** с азотистыми основаниями.

Растворитель:  $CD_2Cl_2$ .

На рисунке 3.6 показаны спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  комплексов кислоты **6** с азотистыми основаниями (**7–19**). Информацию о температурах, химических сдвигах  $^1H$  и  $^{31}P$  можно получить из таблицы 3.1. В протонных спектрах наблюдается классическая картина, интерпретируемая, как переход протона через центр водородной связи по мере увеличения акцепторной способности основания [29], [30]: сдвиг сигнала в слабое поле, переход через максимум и последующий сдвиг в сильное поле. В спектрах  $^{31}P$  сигнал в целом смещается в сильное поле. Для комплексов **12** и **14** (монозамещённые пиридины в орто-положении) и комплексов **15** и **16** (дизамещённые пиридины в обоих орто-положениях) наблюдается отклонение  $\delta^{31}P$  от общей зависимости, возможно связанное с особенностями образования нековалентной связи между C–H группой основания и P=O кислоты (подробнее это будет обсуждаться в главе 4). Однако, при температуре  $\sim 150$  K время жизни комплексов 1:1 недостаточно

велико (в шкале времён ЯМР). Из-за этого сигналы в протонном спектре сильно уширены. Дальнейшее понижение температуры приводило к замерзанию раствора образца в ампуле.

*Таблица 3.1. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  комплексов кислоты **6** с основаниями в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$*

№ комплекса	Температура	$\delta^1\text{H}$ , ppm	$\delta^{31}\text{P}$ , ppm
<b>7</b>	150 К	14.0	21.8
<b>9</b>	150 К	15.5	16.9
<b>10</b>	160 К	15.9	16.9
<b>11</b>	150 К	20.7	14.8
<b>12</b>	150 К	19.4	13.6
<b>13</b>	150 К	19.3	14.0
<b>14</b>	150 К	18.8	13.2
<b>15</b>	150 К	19.0	11.2
<b>16</b>	150 К	18.5	11.0
<b>17</b>	150 К	16.5	13.0
<b>18</b>	150 К	12.4	12.1
<b>19</b>	150 К	11.2	12.2

Для увеличения времени жизни комплексов, путём понижения температуры дальнейшие эксперименты проводились в смеси дейтерированных газов-фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , что позволило проводить измерения при температуре 120–100 К. Для изучения были выбраны комплексы (**8–17**) (рис. 3.7).

#### *Изучение комплексов (8–17) в растворе $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$*

На рисунке 3.7 показаны спектры  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  комплексов **8–17** в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (концентрации подобраны в соответствии с методикой, описанной в предыдущем разделе). В процессе увеличения протоноакцепторной способности оснований, сигнал мостикового протона в спектре  $^1\text{H}$  смещается в сильное поле (кроме комплекса **8**), что говорит о том, что положение

мостикового протона соответствует не молекулярной форме  $\text{OH}\cdots\text{N}$ , а цвитерионной  $\text{O}^-\cdots\text{H}\cdot\text{N}^+$ . Химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  при этом смещается в сильное поле, как и в случае растворителя  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Комплексы **12**, **14**, **15**, **16** выпадают из общей зависимости, так как их сигналы в спектрах  $^{31}\text{P}$  сильнее смещены в высокопольную область.

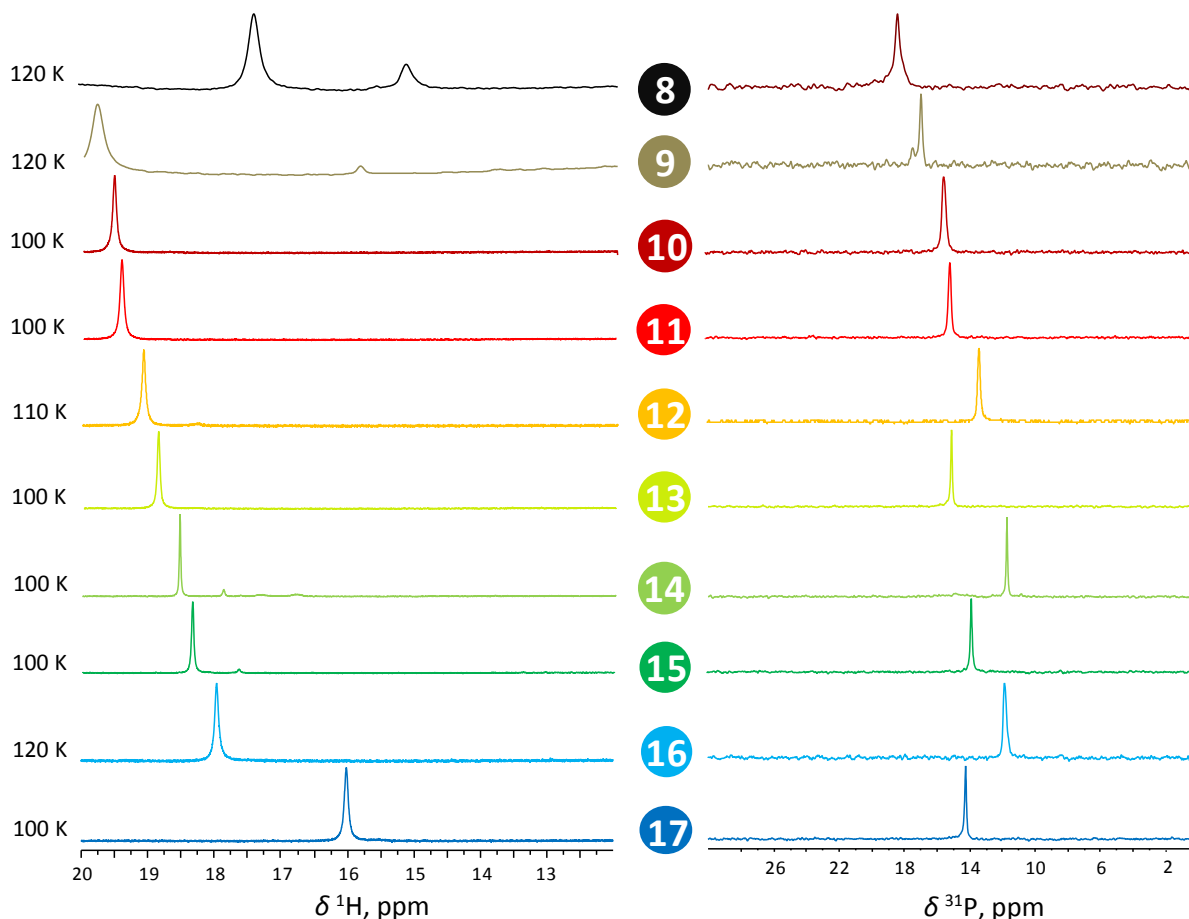


Рис. 3.7.  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры ЯМР комплексов кислоты **2** с азотистыми основаниями.  
Растворитель:  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ .

Для получения данных о геометрии водородной связи  $\text{O}^-\cdots\text{H}\cdot\text{N}^+$  была произведена математическая обработка химических сдвигов  $^1\text{H}$  с использованием модели порядков связи, изложенной в работе [31]. Суть модели заключается в том, что каждому положению мостикового протона  $r_1 = r(\text{O}\cdots\text{H})$  и  $r_2 = r(\text{H}\cdots\text{N})$  приписываются порядки связи  $p_1$  и  $p_2$ :

$$p_1 = e^{-\left(\frac{r_1 - r_1^0}{b_1}\right)};$$

$$p_2 = 1 - p_1 = e^{-\left(\frac{r_2 - r_2^0}{b_2}\right)},$$

где  $r_1^0$  – расстояние в свободной молекуле кислоты OH;  $r_2^0$  – расстояние в свободной молекуле протонированного основания  $\text{HN}^+$  (в нашем случае – пиридиния). Константы  $b_1$  и  $b_2$  подбираются эмпирически для протонов, участвующих в образовании ВС исходя из условия  $p_1 + p_2 = 1$ .

По литературным данным:  $r_{\text{OH}}^0 = 0.942 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{NH}}^0 = 0.992 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{OH}} = 0.371 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{NH}} = 0.385 \text{ \AA}$  [32]. На основе сравнения данных ЯМР в твёрдом теле и данных по рассеянию нейтронов, ранее было показано, что зависимость химических сдвигов мостикового протона  $\delta^1\text{H}$  от величин  $p_1$  и  $p_2$  можно выразить как:

$$\delta H = \delta_{\text{OH}}^0 p_1 + \delta_{\text{NH}}^0 p_2 + 4\Delta p_1 p_2.$$

где,  $\delta_{\text{OH}}^0$  – 2.6 м.д. – химический сдвиг свободного мономера кислоты;  $\delta_{\text{NH}}^0$  – 10.0 м.д. – химический сдвиг свободного катиона пиридиния [33];  $\Delta = 14.4$  – поправочный параметр, описывающий максимальное значение химического сдвига, которое может быть достигнуто при примерно равных  $p_1 \approx p_2 \approx 0.5$  [28].

Для описания геометрии водородного мостика мы будем пользоваться не межатомными расстояниями, а, для удобства, их линейными комбинациями  $q_1 = 1/2(r_{\text{OH}} - r_{\text{HO}})$  и  $q_2 = r_{\text{OH}} + r_{\text{HN}}$  (Рис. 3.8). Физический смысл этих параметров для линейной водородной связи заключается в следующем:  $q_1$  – расстояние от мостикового протона до геометрического центра водородной связи,  $q_2$  – общая длина водородного мостика.

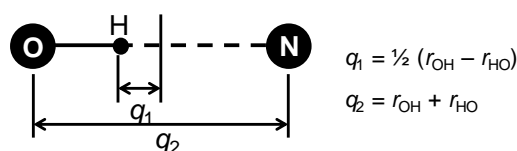


Рис 3.8. Линейные комбинации межатомных расстояний  $q_1$  и  $q_2$ .

На рисунке 3.9а показана зависимость химических сдвигов  $^1\text{H}$  от координаты  $q_1$ , полученная на основании выше приведённых уравнений. Используя эту зависимость, каждому значению химического сдвига из таблицы

3.2 можно найти соответствующее значение  $q_1$ . Эти данные добавлены на рисунок 3.9а в виде цветных точек. Как было показано выше, для всех комплексов, кроме 8 необходимо выбирать «цвиттерионную» ветку зависимости. Видно, что в ряду цвиттерионных комплексов геометрия изменяется от практически центрально-симметричной ( $q_1 \approx 0.05$  Å) до существенно ассиметричной ( $q_1 \approx 0.3$  Å). Найденные величины  $q_1$  и  $q_2$  приведены в таблице 3.2.

На рисунке 3.9б показана зависимость экспериментальных значений  $\delta^{31}\text{P}$  от величины  $q_1$ , найденной из  $\delta^1\text{H}$ . Если отбросить выбивающиеся точки, соответствующие комплексам с орто-замещёнными пиридинами, то угадывается напоминающая сигмоиду зависимость  $\delta^{31}\text{P}$  от  $q_1$ , но для однозначного вывода данных недостаточно.

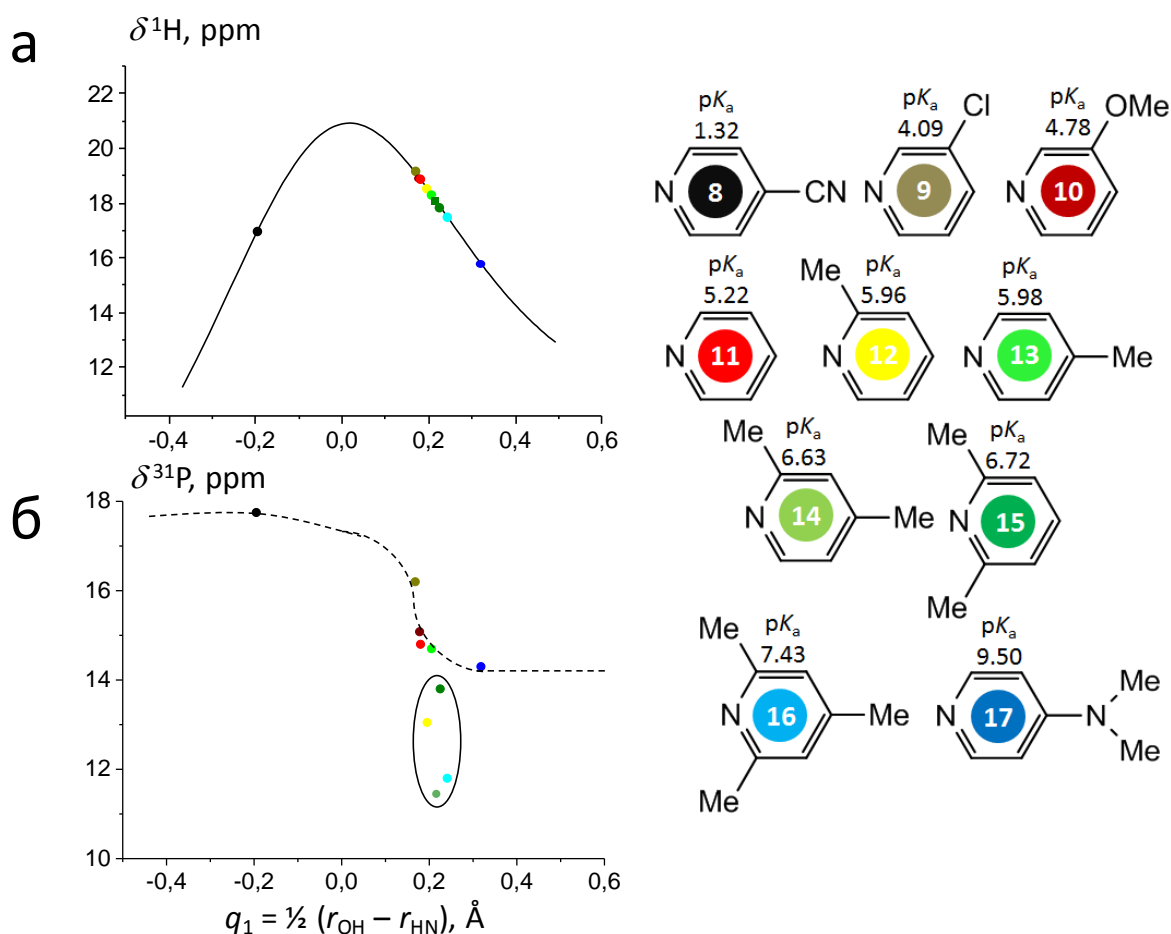


Рис. 3.9. зависимости химических сдвигов  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  от координаты  $q_1$  комплексов кислоты **6** с основаниями

Интерес представляет сам факт высокой чувствительности  $\delta^{31}\text{P}$  к орто–замещению в основании. Это один из вопросов, обсуждению которого посвящена следующая глава.

*Таблица 3.2. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$   
комплексов кислоты **6** с основаниями в растворе  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$*

№ комплекса	Температура	$\delta^1\text{H}$ , ppm	$\delta^{31}\text{P}$ , ppm
<b>8</b>	120 K	17.5	17.8
<b>9</b>	120 K	19.7	16.2
<b>10</b>	100 K	19.5	15.5
<b>11</b>	100 K	19.4	15.2
<b>12</b>	110 K	19.1	13.4
<b>13</b>	100 K	18.8	15.1
<b>14</b>	100 K	18.5	11.8
<b>15</b>	100 K	18.3	14.0
<b>16</b>	120 K	18.1	12.0
<b>17</b>	100 K	16.1	14.4

## Выводы

В растворах в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и в  $\text{CDF}_2\text{Cl}/\text{CDF}_3$  при помощи низкотемпературной спектроскопии ЯМР исследованы 13 комплексов с прочной водородной связью типа ОНН кислоты **6** с азотистыми основаниями в широком диапазоне протоноакцепторных способностей (комплексы **7–19**).

Показано, что при 2–4-х кратном избытке основания основной формой комплекса является комплекс состава 1:1. Положение мостикового протона в комплексе зависит как от протоноакцепторной способности основания, так и от растворителя. В целом, с ростом протоноакцепторной способности и ростом полярности растворителя мостиковый протон смещается от атома кислорода кислоты к атому азота основания.

Для комплексов **7–19** в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , о переходе от молекулярной к цвитерионной форме комплекса можно судить по переходу химического сдвига мостикового протона через максимум по мере увеличения акцепторной способности. В растворе  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  комплексы **9–17** имеют цвитерионное строение, за исключением комплекса **8**.

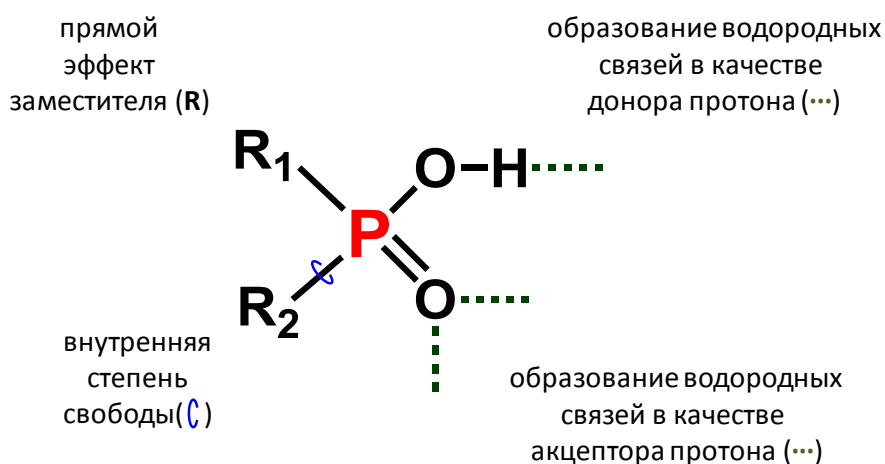
С помощью модели порядков связи по величине  $\delta^1\text{H}$  для каждого комплекса было найдено положение мостикового протона  $q_I$ . Анализ зависимости  $\delta^{31}\text{P}$  от  $q_I$  показал, что, в целом, химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  смещается в низкопольную область спектра, по мере увеличения акцепторной способности основания. Однако, на химический сдвиг фосфора сильное влияние оказывает орто– замещение в основании. Для комплексов с одним Ме–радикалом в орто–положении (комплексы **12** и **14**) и двумя Ме–радикалами в обоих орто–положениях (комплексы **15** и **16**) наблюдается отклонение от общей закономерности – большее смещения в низкопольную область спектра, что может говорить о наличии дополнительных факторов (кроме смещения мостикового протона в водородной связи ОНН) влияющих на химический сдвиг  $\delta^{31}\text{P}$ .

## Глава 4. Квантово–химический расчёт комплексов фосфиновых кислот с азотистыми основаниями

### Введение

В предыдущей главе продемонстрирована высокая чувствительность  $\delta^{31}\text{P}$  к полярности растворителя и орто– замещению в основании. Высокая чувствительность  $\delta^{31}\text{P}$  ФК к конформации была ранее продемонстрирована в работах [26] и [31].

В целом можно констатировать, что на химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  оказывает влияние ряд факторов, таких как конформационная мобильность, химическое строение заместителей и их внутренние степени свободы, а также дополнительные нековалентные взаимодействия:



Для анализа влияния факторов на химический сдвиг  $\delta^{31}\text{P}$  по-отдельности удобно воспользоваться квантово-химическими расчётами.



## Постановка задачи

Главной целью этой части работы было определение вклада эффектов конформационной мобильности, химического строения заместителей и их внутренних степеней свободы, а также дополнительных нековалентных взаимодействий в химический сдвиг ядра  $^{31}\text{P}$  комплексов **2**, **4**, **11** с помощью квантово-механических расчётов. Расчёт геометрии проводился на уровне теории V3LYP. Использовался базисный набор 6-311++G(d,p). Расчёты производились в вакууме без учёта растворителя. Второй целью был расчёт равновесной геометрии и спектральных параметров комплексов **7–17**, рассмотренных в предыдущей главе.

В частности, были поставлены следующие задачи:

- вычислить изменение главных компонент тензора анизотропии химического сдвига  $^{31}\text{P}$  (CSA) кислоты **1** при переходе от мономера кислоты к аниону;
- вычислить профиль потенциальной энергии комплексов **2**, **4**, **11** вдоль координаты перехода мостикового протона водородной связи  $\text{OH}\cdots\text{N}$ ;
- вычислить изменения химических сдвигов  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  при переходе протона в водородной связи  $\text{OH}\cdots\text{N}$  для комплексов **2**, **4**, **11**;
- вычислить изменение химических сдвигов  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  при вращении заместителей кислот **2** и **6** в комплексах **4** и **11**: вращение  $-\text{Ph}$  вокруг связи  $\text{P}-\text{C}$  в  $\text{PhHPOOH}$  и вращение  $-\text{Et}$  вокруг связи  $\text{P}-\text{C}$  в  $\text{EtHPOOH}$ ;
- вычислить изменение химического сдвига  $^{31}\text{P}$  при вращении азотистого основания вокруг оси связи  $\text{OH}\cdots\text{N}$  в комплексах **2**, **4**, **11**;
- вычислить равновесные геометрии и спектральные характеристики комплексов **7–17**.

## Результаты и обсуждения

### Мономер фосфиновой кислоты

Равновесная геометрия мономера кислоты **1** показана на рисунке 4.1 слева сверху. Группа POOH не плоская, двугранный угол HOPO составляет 40°. Цветными стрелками на рисунке 4.1 показана ориентация главных компонент тензора анизотропии химического сдвига  $^{31}\text{P}$  (CSA), а длина стрелок пропорциональна величине компонент тензора CSA. При увеличении расстояния OH и оптимизации остальных геометрических параметров молекулы на каждом шагу значения компонент тензора анизотропии и направления главных осей меняются. График зависимости величин главных компонент тензора CSA  $^{31}\text{P}$  от расстояния  $r_{\text{OH}}$  показан на рисунке 4.1 снизу. Видно, что при депротонировании наиболее сильно изменяется компонента  $\delta_3$ . Результирующее изменение изотропного химического сдвига  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,POO}^-} - \delta_{\text{iso,POOH}} = +8.6$  м.д.

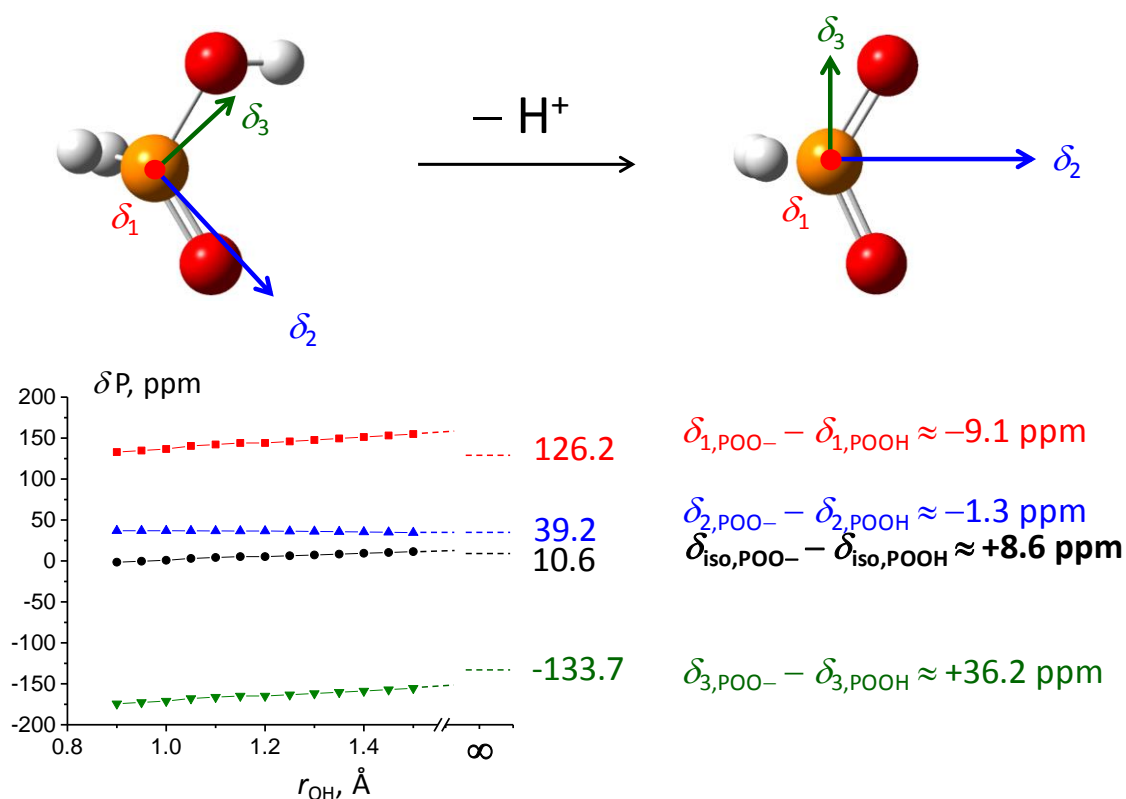


Рис 4.1. Мономер  $\text{H}_2\text{POOH}$  в вакууме. Изменение анизотропии химического сдвига (CSA) атома  $^{31}\text{P}$  при депротонировании.

### Комплекс $H_2POOH$ с пиридином (2)

Равновесная геометрия комплекса **2** показана на рисунке 4.2. Положение мостикового протона ближе к атому кислорода фосфиновой кислоты. Группа  $POO$  и ароматическое кольцо пиридина лежат в близких плоскостях (двугранный угол  $CNOP \sim 19^\circ$ ).

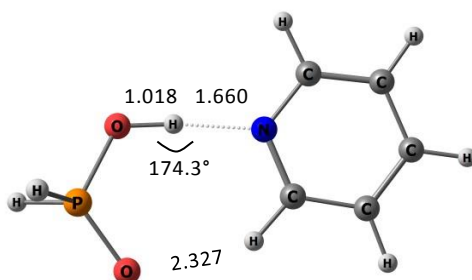


Рис 4.2. Равновесная геометрия комплекса  $H_2POOH$  с пиридином (**2**).

При расчёте геометрических и спектральных характеристик комплекса **2** вдоль по координате перехода протона (детали расчёта см. в главе «материалы и методы») получены следующие результаты: при увеличении  $q_1$  и оптимизации всех остальных параметров, величина  $q_2$ , уменьшается, проходит через минимум и увеличивается (рис. 4.3). Такое поведение типично для координат перехода протона [34]. На графике зависимости энергии от  $q_1$  есть только один минимум.

Особенностью структуры является образование связи между группой  $CH$  пиридина и  $P=O$  кислоты, уменьшение длины связи  $CH\cdots O$ , и поворот молекулы пиридина в плоскость  $POO$ , при переносе протона к атому азота. Доказательством образования нековалентной связи  $CH\cdots O$  может служить изменение спектральных характеристик: смещение химического сдвига  $^1H$  группы  $CH$  в слабое поле от 8.7 м.д. у свободного пиридина до 9.7 м.д. в комплексе **2**.

Ещё одним фактором, подтверждающим образование связи  $CH\cdots O$ , является величина расстояния  $H\cdots O = 2.327 \text{ \AA}$ . Это расстояние короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов  $H$  и  $O$  (Ван-дер-Ваальсов радиус для водорода –  $1.2 \text{ \AA}$ , для кислорода –  $1.52 \text{ \AA}$  [35], [36]) [37].

Изменение спектральных ЯМР параметров при переходе протона в комплексе **2** показано на рисунке 4.4. Зависимость изменения химического

сдвига  $^1\text{H}$  от  $q_1$  типична для комплексов с водородной связью: прохождение через максимум по мере перехода от молекулярного комплекса к цвиттерионному [28]. Химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  при этом ведёт себя немонотонно: смещается в слабое поле на 4 м.д., после сдвигается в сильное поле на 1 м.д. и снова отклоняется в слабое поле. При этом влияние, вызывающее такое поведение  $\delta_{\text{iso}}^{31}\text{P}$ , оказывает в основном компонента CSA  $\delta_2$  (на рисунке 4.4 обозначена синим цветом). Принимая во внимание ориентацию этой компоненты CSA, можно предположить, что на поведение  $\delta_2$  сильнее всего влияет образование связи  $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{P}$ .

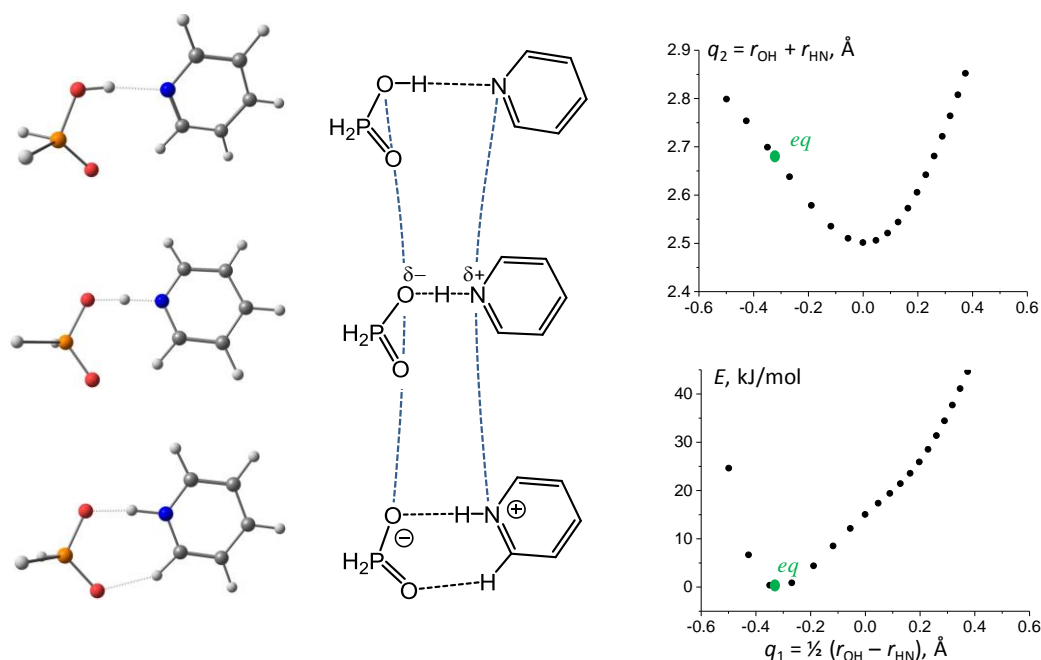


Рис 4.3. Комплекс  $\text{H}_2\text{POOH}$  с пиридином (5). Переход мостикового протона: геометрия связи и кривая потенциальной энергии.

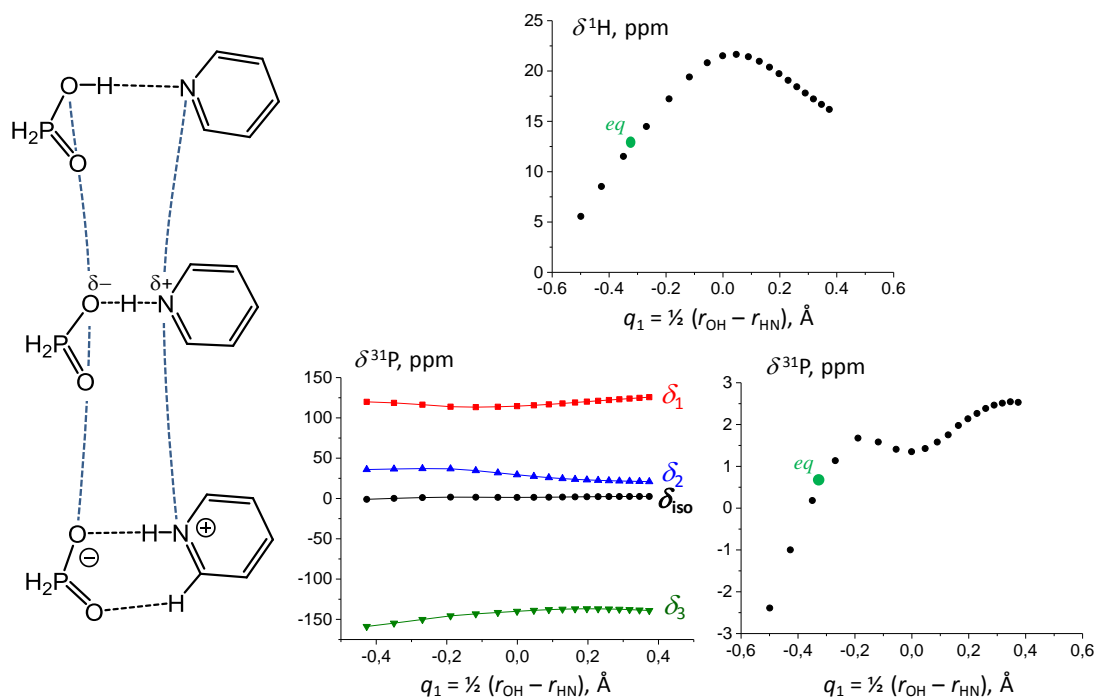


Рис 4.4. Комплекс  $\text{H}_2\text{POOH}$  с пиридином (2).

Переход мостикового протона: спектральные параметры ЯМР.

#### Комплекс $\text{EtHPOOH}$ с пиридином (4)

Аналогичные приведённым в прошлом разделе расчёты были сделаны для кислоты **3** в комплексе **4**. Равновесная геометрия комплекса **4** показана на рисунке 4.5.

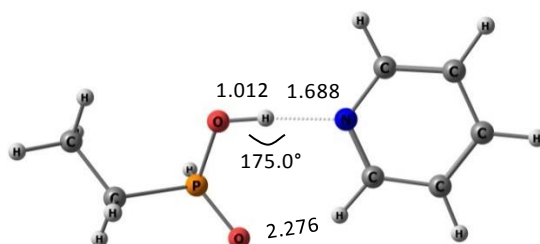


Рис 4.5. Равновесная геометрия комплекса  $\text{EtHPOOH}$  с пиридином (4).

На рисунке 4.6 показаны графические зависимости изменения  $q_2$  от  $q_1$  ( $q_2$  проходит через минимум) и  $E$  от  $q_1$  (один минимум для молекулярной формы).

На рисунке 4.7 показаны изменения главных компонент CSA,  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , а так же изменение угла вращения  $\theta$  (OPCC) при переходе мостикового протона.

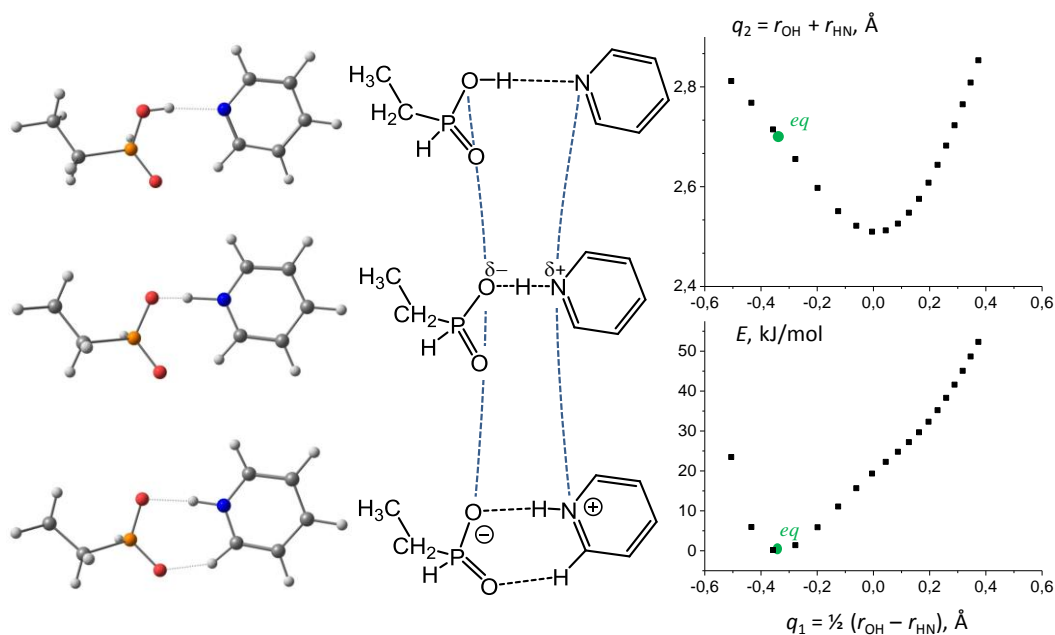


Рис 4.6. Комплекс EtHPOOH с пиридином (4). Переход мостикового протона: геометрия связи и кривая потенциальной энергии.

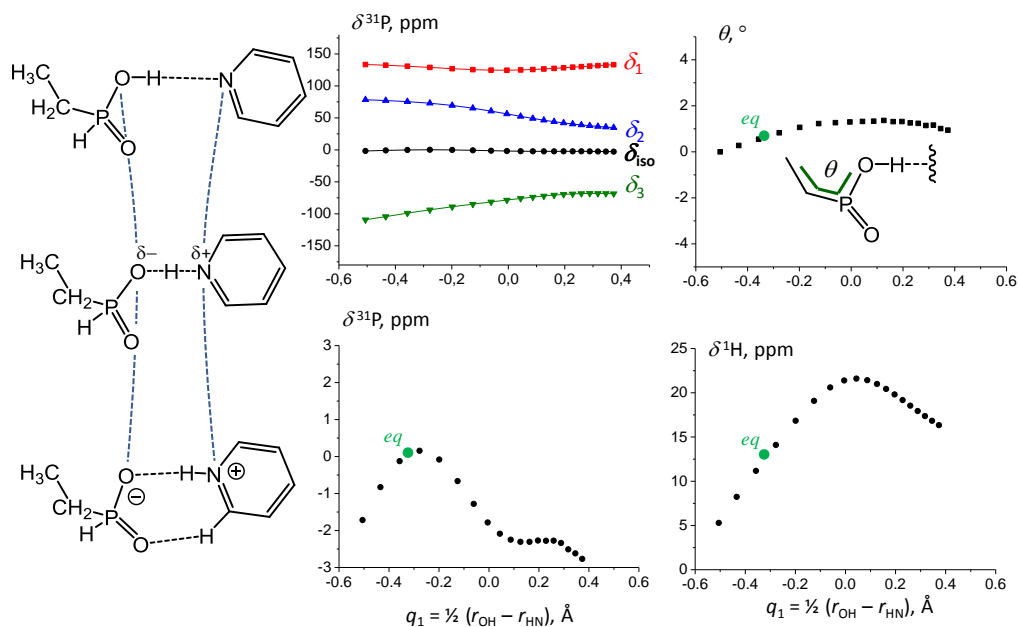


Рис 4.7. Комплекс EtHPOOH с пиридином (4). Переход мостикового протона: спектральные параметры ЯМР и угол поворота Et-радикала.

Изменение двугранного угла ОРСС (Рис. 4.7) от координаты перехода протона  $q_1$  мало, в пределах  $1^\circ$ , что говорит о незначительном влиянии перехода протона на внутреннюю степень свободы радикала  $-Et$ . Химический сдвиг  $^{31}P$  возрастает на 2 м.д., а после убывает. Это вызвано тем, что при переходе протона компоненты тензора CSA  $\delta_1$  и  $\delta_3$  несколько возрастают, а компонента  $\delta_2$  резко убывает. Как и в случае комплекса **2**, мы считаем, что на поведение  $\delta_2$  сильнее всего влияет образование связи  $CN \cdots O=P$ .

Для определения того, как вращение  $Et$ -радикала влияет на  $\delta_{iso}^{31}P$ , был произведён расчёт, при котором двугранный угол  $\theta$  ОРСС (Рис. 4.8 сверху слева) менялся от  $-180^\circ$  до  $180^\circ$ , с шагом в  $15^\circ$ , и его значения фиксировались, а все остальные параметры оптимизировались. Полученные зависимости геометрических изменений водородного мостика, а также главных компонент CSA,  $^1H$ ,  $^{31}P$  от величины  $\theta$  показаны на рисунках 4.8 и 4.9.

На рисунке 4.8 показана зависимость энергии комплексообразования от угла  $\theta$ . Видны три минимума, соответствующие трём различным ориентациям группы  $-Et$ : в плоскости POO и под углом  $\sim 120^\circ$  от этой плоскости. Высота энергетического барьера составляет 9–11 кДж/моль, что при комнатной температуре должно соответствовать быстрому в шкале времён ЯМР вращению группы  $-Et$  (описано в разделе “*Усреднение по углам вращения*”).

Диапазон изменений значений  $q_1$  и  $q_2$  при вращении  $-Et$  составляет около  $0.01 \text{ \AA}$ , что говорит о небольшом отклике положения мостикового протона на вращение  $-Et$ . Изменение химического сдвига  $^1H$  хорошо коррелирует с изменением положения мостикового протона. Взаимозависимость  $q_1$  от  $q_2$  выполняется при всех углах вращения  $-Et$ . Можно утверждать, что химический сдвиг мостикового протона для комплекса **4**, как и для комплекса **2**, является отличным предиктором геометрии водородной связи.

$\delta_{iso}^{31}P$  сильно откликается на вращение  $-Et$ , изменяясь на  $\sim 15$  м.д. (для сравнения, изменение  $\delta_{iso}^{31}P$  при переходе мостикового протона всего 3 м.д.), что говорит о большом вкладе вращения радикала в химический сдвиг фосфора.

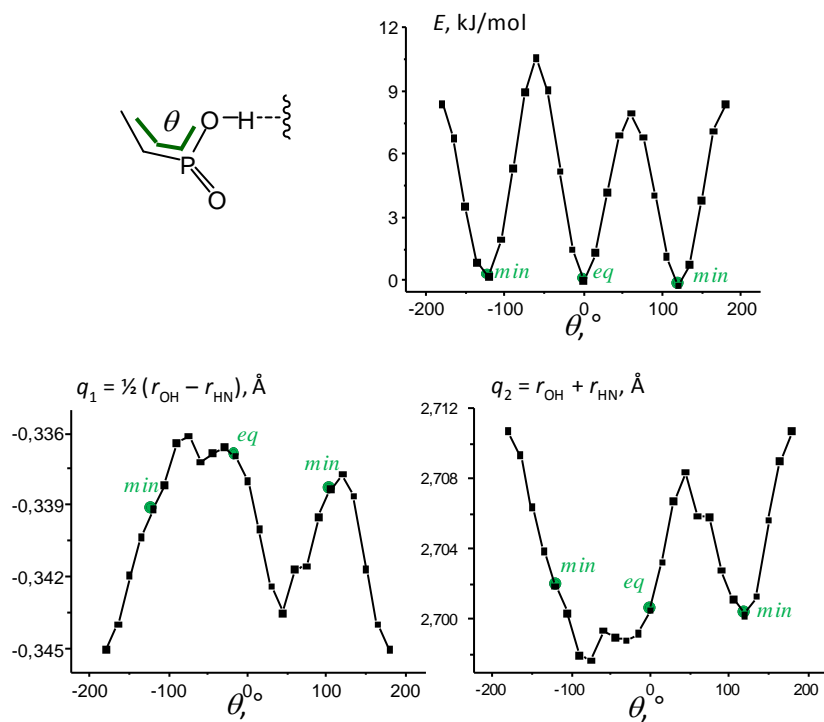


Рис 4.8. Комплекс EtHPOOH с пиридином (4).

Вращение Et-радикала: геометрия связи и кривая потенциальной энергии.

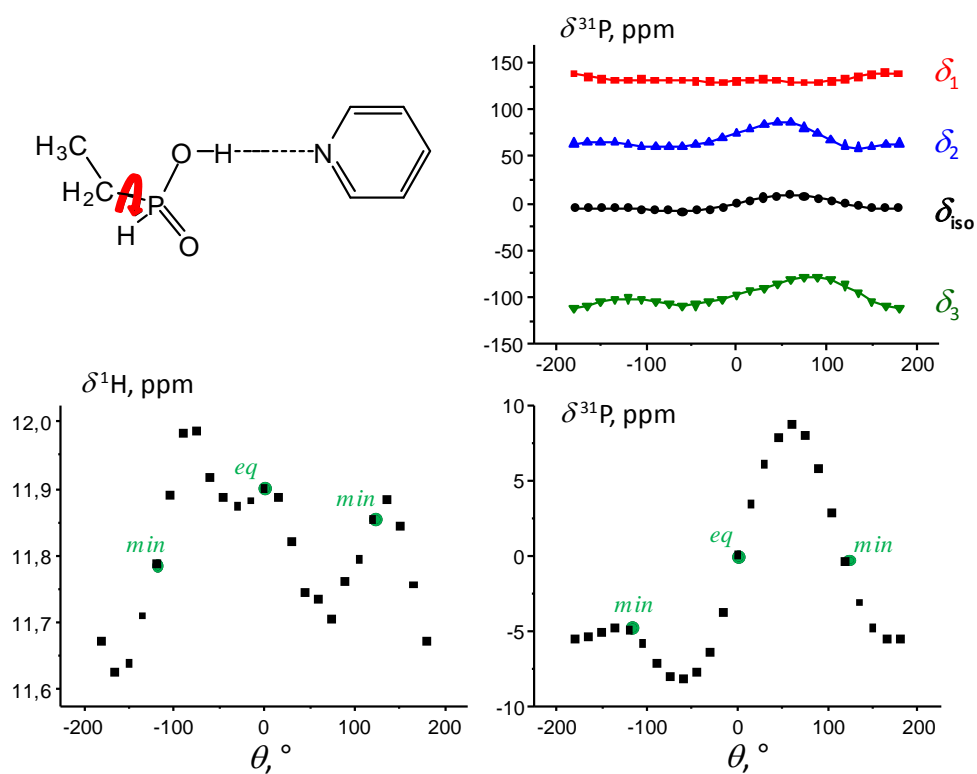


Рис 4.9. Комплекс EtHPOOH с пиридином (4).

Вращение Et-радикала: спектральные параметры ЯМР.



### Комплекс *PhHPOOH* с пиридином (**11**)

Равновесная геометрия комплекса **11** показана на рисунке 4.10.

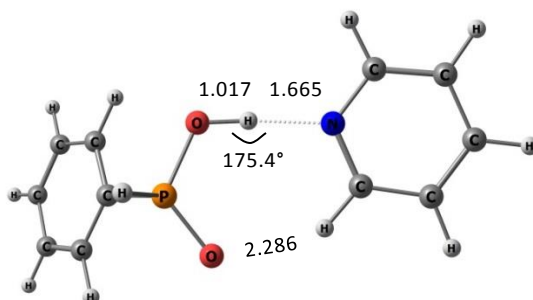


Рис 4.10. Равновесная геометрия комплекса *PhHPOOH* с пиридином (**11**).

Результаты квантово-химических расчётов, аналогичных тем, что были проведены для комплексов **2** и **4** показаны на рисунке 4.11 и 4.12. Изменение энергии комплекса, координаты  $q_2$  и химического сдвига  $^1\text{H}$  вдоль по координате перехода протона аналогичны изменениям, описанным в предыдущих случаях.

Геометрические и спектральные зависимости также схожи с зависимостями для комплексов **2** и **4** (рис. 4.12). Как и раньше, немонотонность изменения  $\delta_{iso}^{31\text{P}}$  связана с поведением  $\delta_2$ , что вызвано, по всей видимости, образованием связи  $\text{P}=\text{O}$  с  $\text{CH}$  группой пиридина. Как и в случае комплекса **4**, доказательством образования нековалентной связи  $\text{CH}\cdots\text{O}$  может служить изменение спектральных характеристик (смещение химического сдвига  $^1\text{H}$  в слабое поле): 8.7 м.д. у свободного пиридина и 10.0 м.д. в комплексе **11**.

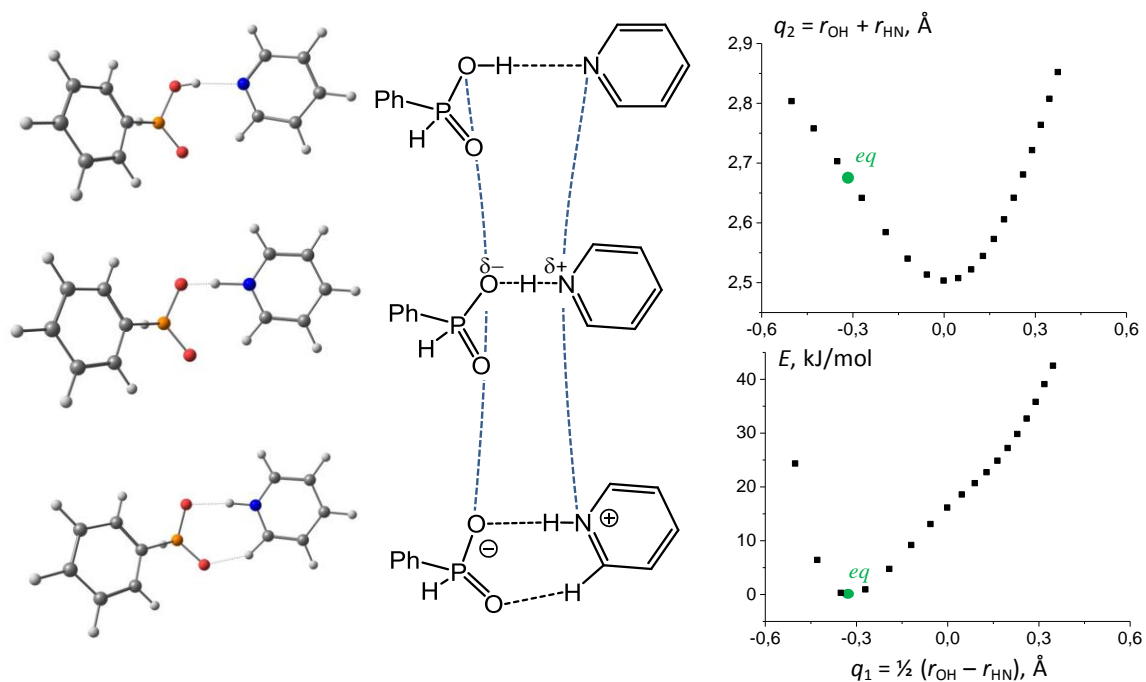


Рис 4.11. Комплекс PhHPOOH с пиридином (11). Переход мостикового протона: геометрия связи и кривая потенциальной энергии.

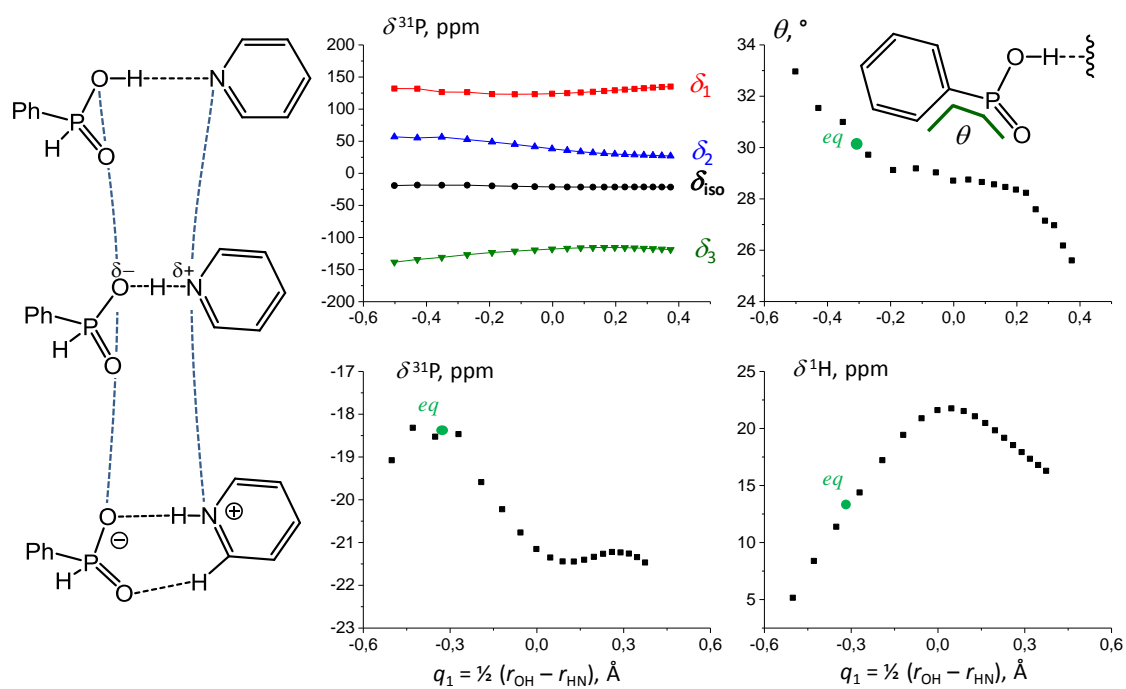


Рис 4.12. Комплекс PhHPOOH с пиридином (11). Переход мостикового протона: спектральные параметры ЯМР и угол поворота Ph-радикала.

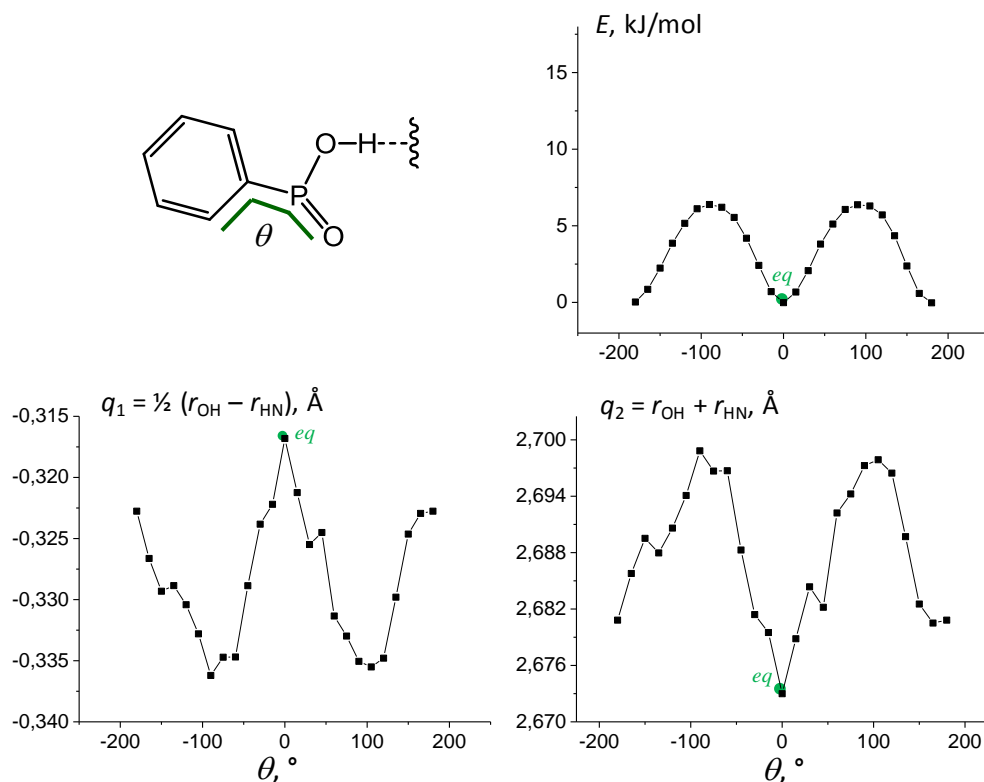


Рис 4.13. Комплекс PhHPOOH с пиридином (**11**). Вращение Ph-радикала: геометрия связи и кривая потенциальной энергии.

На рисунках 4.13 и 4.14 изображены результаты расчётов при вращении радикала –Ph, при котором двугранный угол  $\theta$  ОРСС (рис. 4.13 сверху слева) менялся от  $-180^\circ$  до  $180^\circ$ , с шагом в  $15^\circ$ , и его значения фиксировались, а все остальные параметры оптимизировались.

Барьер вращения –Ph составляет около 6 кДж/моль. Координаты  $q_1$  и  $q_2$  изменяются в пределах 0.03 Å. Химический сдвиг мостикового протона меняется на  $\sim 0.6$  м.д., отражая изменение геометрии водородной связи. Наиболее сильно изменяются компоненты тензора  $^{31}\text{P}$   $\delta_2$  и  $\delta_3$ . В результате  $\delta_{iso}^{31}\text{P}$  возрастает на 15 м.д. при переориентации –Ph из равновесного положения в переходные, что говорит о высокой чувствительности химического сдвига атома фосфора к внутренней степени свободы –Ph. Усреднение  $\delta^{31}\text{P}$  при быстром вращении –Ph в растворе описано в следующем разделе.

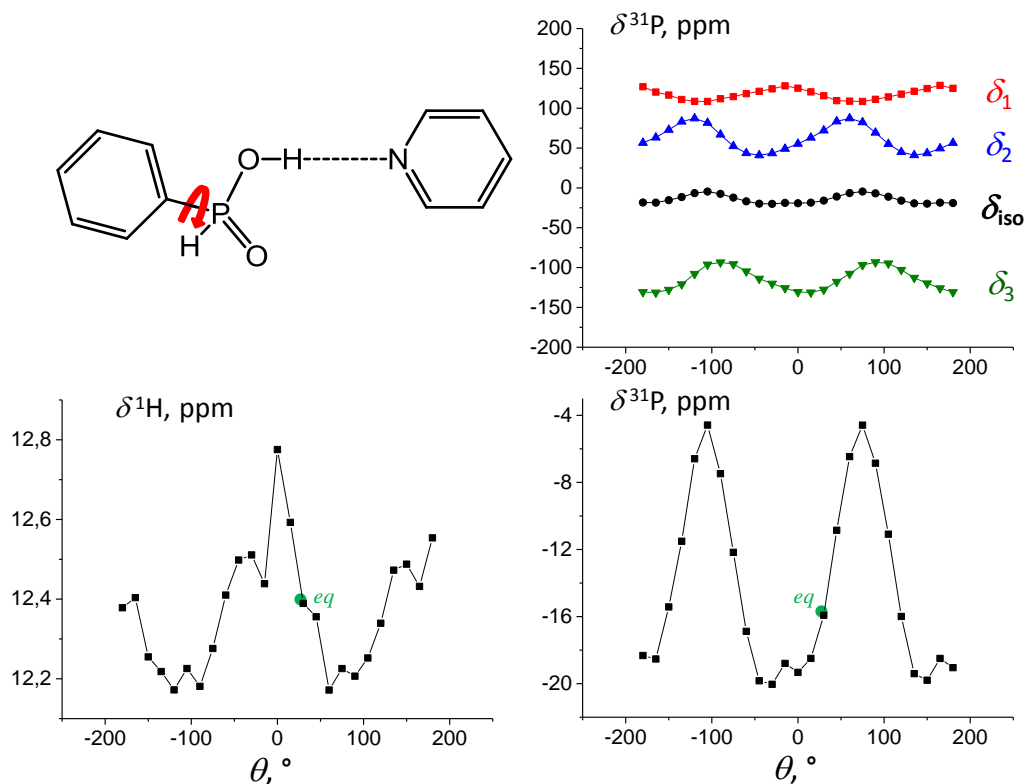


Рис 4.14. Комплекс PhHPOOH с пиридином (11).

Вращение Ph-радикала: спектральные параметры ЯМР.

### Усреднение по углам вращения

Невысокие величины барьеров вращения –Ph и –Et (смотри рисунок 4.8 и 4.13) указывают на то, что при температурах порядка 300 К данные радикалы вращаются быстро в шкале времён ЯМР. Температурно-зависимую величину усреднённого по этому вращению химического сдвига  $^{31}\text{P}$  можно оценить следующим образом: если  $\delta(\theta_i)$  – это химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  при значении величины двугранного угла  $\theta_i$  и  $x(\theta_i)$  – доля таких конфигураций, то:

$$\delta_{obs} = \sum_i x(\theta_i) \delta(\theta_i) ;$$

Долю конфигураций с углом  $\theta_i$  можно найти как:

$$x(\theta_i) = \frac{e^{-\frac{E(\theta_i)}{RT}}}{\sum_i e^{-\frac{E(\theta_i)}{RT}}}$$

где  $E(\theta_i)$  – значение энергии, полученное в расчётах (смотри рис. 4.8 для **4** и рис. 4.13 для **11**).

Полученные зависимости показаны на рисунке 4.15. Как видно из графиков, рост температуры от 100 К до 400 К изменяет значения  $\delta_{iso}^{31P}$  на  $\sim 0.01$  м.д., а значит, не сильно сказывается на изменении химического сдвига атома фосфора.

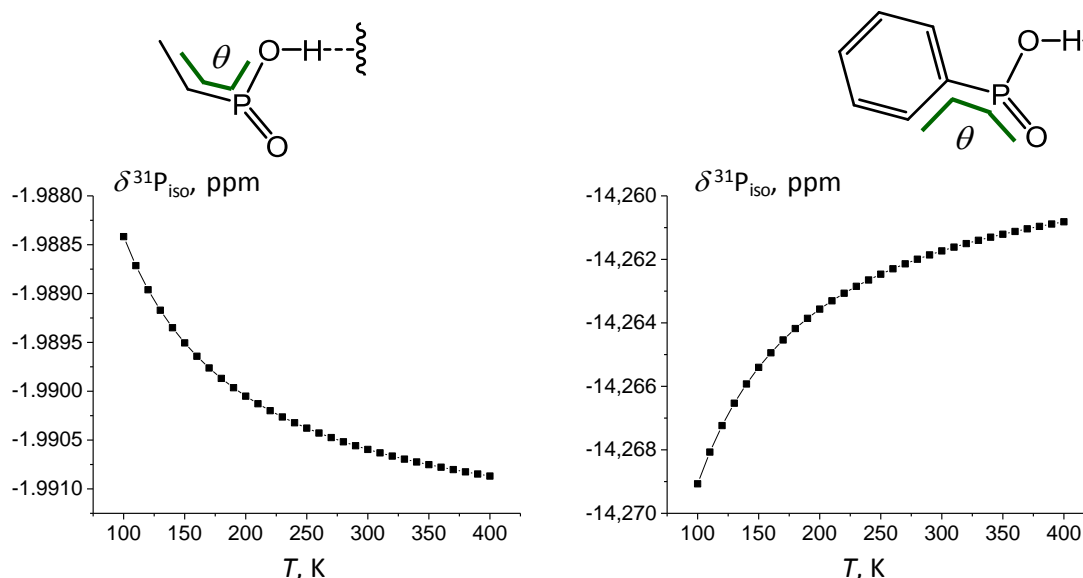


Рис 4.15. Усреднение по углам вращения *Et*-радикала и *Ph*-радикала.

### Вращение пиридина вокруг связи *ОНN*

На примерах комплексов **4** и **11** изучено влияние ориентации молекулы пиридина на химический сдвиг  $^{31}P$ . Был произведён расчёт, при котором двугранный угол  $\theta_1$  CNOP (рис. 4.16 справа) менялся от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ , с шагом в  $15^\circ$ , и его значения фиксировались, а все остальные параметры оптимизировались.

Для химических сдвигов  $\delta^{31P}$  в двух выбранных комплексах наблюдаются схожие зависимости.  $\delta_{iso}^{31P}$  для комплекса **4** меняется в диапазоне от  $-35$  до  $-38$  м.д.,  $\delta_{iso}^{31P}$  для комплекса **11** меняется в диапазоне от  $-18$  до  $-22$  м.д. При полном разрыве связи  $CH \cdots O=P$  ( $60^\circ \leq \theta_1 \leq 120^\circ$ ) связи в комплексах **4** и **11** (на рис. 4.16 выделены штрихованными зонами), наблюдается изменение всех трёх компонент CSA:  $\delta_1$  смещается в слабое поле, а  $\delta_2$  и  $\delta_3$  компенсируют его,

смещаясь в сильное поле; в итоге  $\delta_{iso}^{31}\text{P}$  смещается в сильное поле на несколько м.д.

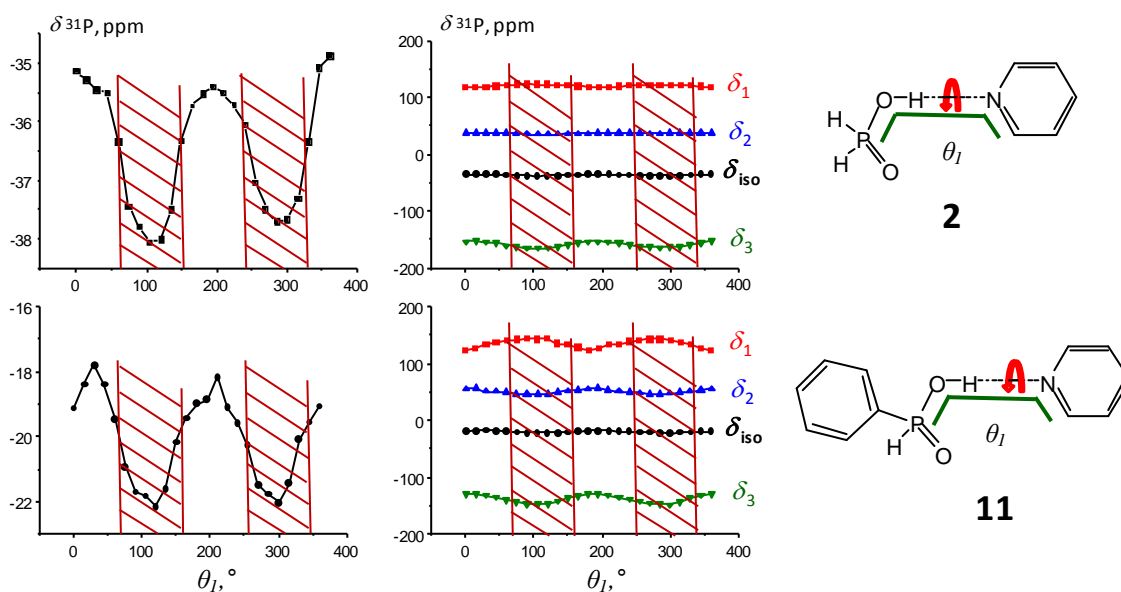


Рис 4.16. Зависимость изменения  $\delta_{iso}^{31}\text{P}$  от угла вращения пиридина.

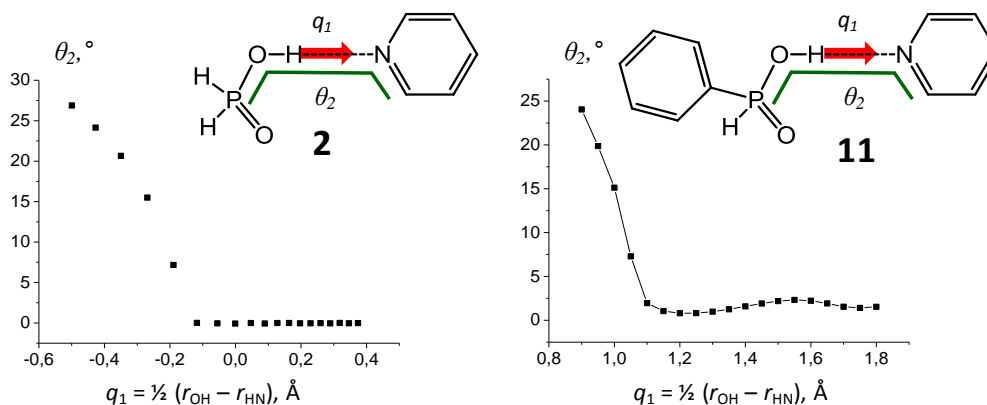
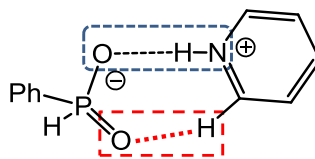


Рис 4.17. Изменение угла вращения пиридина при переносе протона в комплексах **2** и **11**.

Также нами было оценено изменение ориентации ароматического кольца молекулы пиридина при переходе протона от кислоты к основанию (Рис. 4.17). Для комплексов **2** и **11**, при переходе от молекулярной формы  $\text{OH}\cdots\text{N}$  к цвитерионной  $\text{O}^-\cdots\text{HN}^+$ , наблюдается поворот ароматического кольца на  $\sim 25^\circ$  и пиридин становится копланарным группе  $\text{POO}^-$  и образует с ней два вида связей,

$O^- \cdots HN^+$  и  $P=O \cdots HC$  (как показано на схеме):



### ***Комплексы 1:1 кислоты 6 с азотистыми основаниями***

Рассчитанные равновесные геометрии комплексов кислоты с замещёнными пиридинами (**7**, **9**, **11–17**), изученных экспериментально в главе 3, собраны на рисунке 4.18 и в таблице 4.1. Согласно расчёту в газовой фазе, все комплексы – молекулярные. В большинстве случаев группа  $POO$  и кольцо пиридина лежат в близких плоскостях. Для комплексов **14** и **16** наблюдается поворот замещённых пиридинов вокруг связи  $OH \cdots N$ , происходящий за счёт объёмных заместителей в двух орто– положениях.

В таблице 4.1 приведены геометрические и спектральные характеристики комплексов **7**, **9**, **11–17**. Красным цветом отмечены комплексы **12** и **15** с  $Me$ -радикалом в орто– положении, зелёным – комплексы **14** и **16** с двумя  $Me$ -радикалами в обоих орто– положениях. В целом, химический сдвиг  $^{31}P$  уменьшается при переходе от комплекса **7** к комплексу **17**. Однако наличие нескольких заместителей в орто– положении (комплексы **14** и **16**) смещает  $\delta_{iso}^{31}P$  в сильное поле, относительно незамещённых пиридинов. Расстояние от кислорода до мостикового протона увеличивается по мере увеличения протоноакцепторной способности основания, хотя эти изменения достаточно слабые: не более  $0.03 \text{ \AA}$ . Расстояние от мостикового протона до атома азота уменьшается на  $0.16 \text{ \AA}$ , по мере увеличения протоноакцепторной способности основания. При этом расстояние  $r_{CH \cdots O}$  также несколько увеличивается. Например, при переходе от **7** к **17** расстояние  $H \cdots O$  растёт на  $0.12 \text{ \AA}$ . Это неожиданно, потому что мы ожидали уменьшение длины связи  $P=O \cdots HC$  при уменьшении длины связи  $OHN$ .

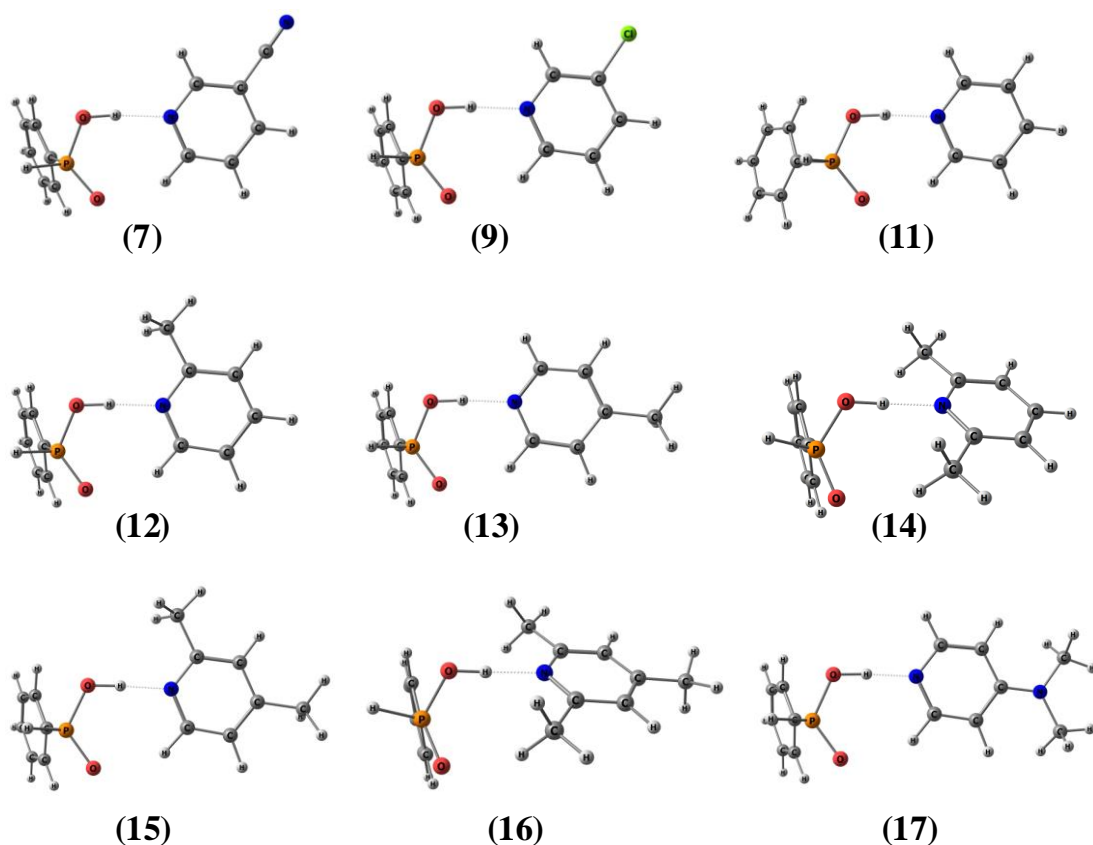


Рис 4.18. Равновесные геометрии комплексов кислоты PhHPOOH с основаниями.

Таблица 4.1. Геометрические и спектральные характеристики комплексов 1:1 кислоты PhHPOOH с основаниями.

Комплекс	$r_{\text{OH}}, \text{\AA}$	$r_{\text{H}\cdots\text{N}}, \text{\AA}$	$r_{\text{CH}\cdots\text{O}}, \text{\AA}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{31}\text{P}$
<b>7</b>	1.003	1.740	2.220	10.50	-16.56
<b>9</b>	1.009	1.706	2.269	11.18	-17.47
<b>11</b>	1.017	1.665	2.286	12.40	-18.02
<b>12</b>	1.021	1.653	2.299	12.86	-18.98
<b>13</b>	1.020	1.652	2.301	12.74	-18.75
<b>14</b>	1.016	1.688	2.377	12.68	-20.15
<b>15</b>	1.026	1.632	2.304	13.28	-19.48
<b>16</b>	1.019	1.675	2.390	12.95	-20.96
<b>17</b>	1.033	1.598	2.336	14.01	-20.27



## Выводы

Изучены вклады нескольких факторов (конформационная мобильность, химическое строение заместителей и их внутренние степени свободы, дополнительные нековалентные взаимодействия) в химический сдвиг ядра  $^{31}\text{P}$  комплексов **2**, **4**, **11** с помощью квантово–механических расчётов, а также произведён расчёт равновесной геометрии и спектральных параметров комплексов **7**, **9**, **11–17**, рассмотренных в предыдущей главе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что химический сдвиг  $\delta^{31}\text{P}$  в комплексах ФК чувствительно откликается на наличие дополнительных слабых нековалентных взаимодействий, таких как водородная связь  $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{P}$ , и на конформационное состояние заместителей R и R' молекулы  $\text{RR}'\text{POOH}$ . Величина влияния этих факторов часто заметно превышает влияние изменения геометрии водородной связи в комплексах  $\text{POH}\cdots\text{N}$ .

Таким образом, при анализе рассчитанных величин  $\delta^{31}\text{P}$  и сравнении их с экспериментом необходимо учитывать усреднения  $\delta^{31}\text{P}$  по всем доступным для комплекса конформационным движениям. В этом смысле полезным могут оказаться методы молекулярной динамики.

## Основные результаты и выводы работы

В работе экспериментально (низкотемпературная спектроскопия  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР в растворе в сжиженных газах  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ ) и теоретически (расчеты по методу DFT в газовой фазе) изучен ряд комплексов с водородной связью с участием фосфиновых кислот  $\text{RR}'\text{POOH}$ . Сформулированы следующие выводы:

1. Кислота  $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$  образует в растворе циклические димеры и тримеры. Стехиометрия ассоциатов установлена методом анализа числа и знаков вицинальных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. В циклических тримерах происходит быстрый в шкале времен ЯМР вырожденный тройной переход мостиковых протонов. Водородные связи в тримере более прочные (короткие), чем в димере.
2. Кислота  $\text{PhHPOOH}$  образует в основном только циклические тримеры. За счет разных заместителей ( $-\text{H}$  и  $-\text{Ph}$ ) в растворе возникает конформационное многообразие, связанное с различной ориентацией заместителей относительно кольца водородных связей (плоскости, заданной тремя атомами фосфора). Конформация тримера влияет на химические сдвиги  $\delta^1\text{H}$  и  $\delta^{31}\text{P}$ .
3. Исследована серия из 13-ти комплексов с водородной связью состава 1:1, образованных кислотой  $\text{PhHPOOH}$  и азотистыми основаниями (11 пиридинов, 2 амина). Показано, что с ростом протоноакцепторной способности основания происходит переход протона от молекулярной формы комплекса  $\text{OH}\cdots\text{N}$  к цвиттерионной,  $\text{O}^-\cdots\text{HN}^+$ . Продемонстрирована чувствительность  $\delta^{31}\text{P}$  к геометрии водородного мостика и к образованию группой  $\text{P}=\text{O}$  дополнительных связей  $\text{P}=\text{O}\cdots\text{HC}$  с протонами пиридинов.
4. При помощи модельных квантово-химических расчётов получена зависимость  $\delta^{31}\text{P}$  от внутренних степеней свободы комплекса: от конформации заместителей (в частности, от угла поворота  $-\text{Ph}$  в  $\text{PhHPOOH}$ ), от ориентации основания (от поворота кольца пиридина) и подтверждена чувствительность  $\delta^{31}\text{P}$  к образованию связей  $\text{P}=\text{O}\cdots\text{HC}$ .

## **Благодарности**

Жидкостные и твёрдотельные спектры ЯМР получены на оборудовании Ресурсного центра «Магнитно–резонансные методы исследования», Научный Парк, СПбГУ, Россия. Автор очень благодарен за помощь в проведении измерений специалистам Михаилу Вовку, Гревцеву Артему, Мазуру Антону и всем сотрудникам РЦ МРМИ.

Особая благодарность за помощь в работе над диссертацией выражается Толстому Петру Михайловичу.

## Список литературы

- [1] J. J. Dannenberg, "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, 1998.
- [2] G. A. Jeffrey and W. Saenger, "Hydrogen Bonding in Biological Structures". Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [3] D.-W. Zhang, H. Wang and Z.-T. Li, "Hydrogen Bonding Motifs: New Progresses," 2015.
- [4] B. Jović, A. Nikolić, E. Davidović, and S. Petrović, "N-H-O hydrogen bonding. An FT-IR, NIR study of TV-methylformamide-ether systems," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 75, no. 2, pp. 157–163, 2010.
- [5] E. Y. Tupikina, G. S. Denisov, and P. M. Tolstoy, "NMR Study of CHN Hydrogen Bond and Proton Transfer in 1,1-Dinitroethane Complex with 2,4,6-Trimethylpyridine," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 4, pp. 659–668, 2015.
- [6] O. Kuhl, "Phosphorus-31 NMR spectroscopy: a concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist", Springer Science & Business Media, 2008.
- [7] L. D. Quin and A. J. Williams, "P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification", Advanced Chemistry Development, 2004.
- [8] A. R. Barron, "P-31 NMR Spectroscopy ", OpenStax-CNX, pp. 1–11, 2013.
- [9] I. G. Shenderovich, H.-H. Limbach, S. N. Smirnov, P. M. Tolstoy, G. S. Denisov, and N. S. Golubev, "H/D isotope effects on the low-temperature NMR parameters and hydrogen bond geometries of  $(\text{FH})_2\text{F}^-$  and  $(\text{FH})_3\text{F}^-$  dissolved in  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 22, pp. 5488–5497, 2002.
- [10] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [11] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [12] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.
- [13] M. Collinsova and J. Jiracek, "Phosphinic Acid Compounds in Biochemistry, Biology and Medicine," *Curr. Med. Chem.*, vol. 7, no. 6, pp. 629–647, 2000.

- [14] J. E. Quinn, K. H. Solden hoff, G. W. Stevens, and N. A. Lengkeek, "Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures," *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 298–305, 2015.
- [15] D. Lide, "Dissociation constants of organic acids and bases," *CRC Handb. Chem. Physics*, pp. 42–51, 2005.
- [16] P. V. Ioannou, "Dimethylphosphinato and dimethylarsinato complexes of Sb(III) and Bi(III) and their chemistry," *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 143, no. 10, pp. 1349–1356, 2012.
- [17] R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, M. R. Siqueira, and F. Squizani, "Phenylphosphinic acid," *Acta Crystallogr. C.*, vol. 56, no. 8, pp. 357–358, 2000.
- [18] S. Hossain, S. K. Gupta, and R. Murugavel, "2,6-Dimethylphenol derived H-phosphonate and  $\alpha$ -hydroxyphosphonate: facile synthesis, crystal chemistry, supramolecular association and metal complexation," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 23, pp. 4355–4366, 2015.
- [19] R.E. Asfin, G.S. Denisov, and K.B. Tokhadze, "The infrared spectra and enthalpies of strongly bound dimers of phosphinic acids in the gas phase.  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{POOH}$  and  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$ ," *J. Mol. Struct.*, vol. 608, no. 2, pp. 161–168, 2002.
- [20] R. E. Asfin, G. S. Denisov, and K. G. Tokhadze, "The  $\nu(\text{OH}/\text{OD})$  band shape of strong hydrogen bonded dimers of phosphinic acids. Phenomenology and formation models," *J. Mol. Struct.*, vol. 790, no. 1–3, pp. 11–17, 2006.
- [21] C. Detering, P. M. Tolstoy, N. S. Golubev, G. S. Denisov, and H.-H. Limbach, "Vicinal H/D Isotope Effects in NMR Spectra of Complexes with Coupled Hydrogen Bonds: Phosphoric Acids," *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 379, no. 3, pp. 191–193, 2001.
- [22] I. G. Shenderovich, A. P. Burtsev, G. S. Denisov, N. S. Golubev, and H. Limbach, "Influence of the temperature-dependent dielectric constant on the H/D isotope effects on the NMR chemical shifts and the hydrogen bond geometry of the collidine – HF complex in  $\text{CDF}_3/\text{CDClF}_2$  solution," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 39, pp. 91–99, 2001.
- [23] P. M. Tolstoy, P. Schah-Mohammedi, S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, and H. H. Limbach, "Characterization of Fluxional Hydrogen-Bonded Complexes of Acetic Acid and Acetate by NMR: Geometries and Isotope and Solvent Effects," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 17, pp. 5621–5634, 2004.
- [24] H.-H. Limbach, P. M. Tolstoy, N. Pérez-Hernández, J. Guo, I. G. Shenderovich, and G. S.

- Denisov, "OHO Hydrogen Bond Geometries and NMR Chemical Shifts: From Equilibrium Structures to Geometric H/D Isotope Effects, with Applications for Water, Protonated Water, and Compressed Ice," *Isr. J. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 199–216, 2009.
- [25] L. Gonzalez, O. Mo, M. Yanez, J. Elguero, "Very strong hydrogen bonds in neutral molecules: The phosphinic acid dimers," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 7, pp. 2685–2693, 1998.
- [26] N. S. Golubev, R. E. Asfin, S. N. Smirnov, P. M. Tolstoi, "Study of hydrogen bonds of hypophosphorous acid by  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy under slow exchange conditions" *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 76, no. 6, pp. 915–924, 2006.
- [27] G. Begimova, E. Y. Tupikina, V. K. Yu, G. S. Denisov, M. Bodensteiner, and I. G. Shenderovich, "Effect of Hydrogen Bonding to Water on the  $^{31}\text{P}$  Chemical Shift Tensor of Phenyl- and Trialkylphosphine Oxides and  $\alpha$ -Amino Phosphonates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 16, pp. 8717–8729, 2016.
- [28] P. M. Tolstoy, J. Guo, B. Koeppe, N. S. Golubev, G. S. Denisov, S. N. Smirnov, H.-H. Limbach, "Geometries and tautomerism of OHN hydrogen bonds in aprotic solution probed by H/D isotope effects on  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 40, pp. 10775–10782, 2010.
- [29] S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, H. Benedict, P. Schah-mohammedi, and H. Limbach, "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on the NMR Chemical Shifts and Geometries of Intermolecular Low-Barrier Hydrogen-Bonded Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7863, no. 6, pp. 4094–4101, 1996.
- [30] H.-H. Limbach, M. Pietrzak, S. Sharif, P. M. Tolstoy, I. G. Shenderovich, S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, "NMR parameters and geometries of OHN and ODN hydrogen bonds of pyridine-acid complexes," *Chem. Eur. J.*, vol. 10, no. 20, pp. 5195–5204, 2004.
- [31] P. M. Tolstoy, S. N. Smirnov, I. G. Shenderovich, N. S. Golubev, G. S. Denisov, and H.-H. Limbach, "NMR studies of solid state—solvent and H/D isotope effects on hydrogen bond geometries of 1:1 complexes of collidine with carboxylic acids," *J. Mol. Struct.*, vol. 700, no. 1–3, pp. 19–27, 2004.
- [32] T. Steiner, "Lengthening of the Covalent X–H Bond in Heteronuclear Hydrogen Bonds Quantified from Organic and Organometallic Neutron Crystal Structures," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 35, pp. 7041–7052, 1998.
- [33] D. V. Andreeva, B. Ip, A. A. Gurinov, P. M. Tolstoy, G. S. Denisov, I. G. Shenderovich, H.-H. Limbach, "Geometrical features of hydrogen bonded complexes involving sterically

- hindered pyridines,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 37, pp. 10872–10879, 2006.
- [34] I. G. Shenderovich, P. M. Tolstoy, N. S. Golubev, S. N. Smirnov, G. S. Denisov, H. H. Limbach, “Low-temperature NMR studies of the structure and dynamics of a novel series of acid-base complexes of HF with collidine exhibiting scalar couplings across hydrogen bonds,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 38, pp. 11710–11720, 2003.
- [35] S. S. Batsanov, “Van der Waals Radii of Elements,” *Inorg. Mater. Transl. from Neorg. Mater. Orig. Russ. Text*, vol. 37, no. 9, pp. 871–885, 2001.
- [36] A. Bondi, “van der Waals Volumes and Radii,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964.
- [37] E. Arunan, G.R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard., A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, “Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011),” *Pure Appl. Chem*, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641, 2011.